ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

75. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

FÜNFUNDSIEBZIGSTER BAND

Mit 297 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1932

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 17. März 1932.

Seite

Max Born und **Joseph E. Mayer,** Zur Gittertheorie der Ionenkristalle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1931) 1

Joseph E. Mayer und **Lindsay Helmholz,** Die Gitterenergie der Alkalihalogenide und die Elektronenaffinität der Halogene. (Eingegangen am 31. Dezember 1931) 19

L. Vegard, Ergebnisse fortgesetzter Untersuchungen über das Leuchten verfestigter Gase. Beziehungen zu den Elektronenzuständen und dem Nachleuchten des gasförmigen Stickstoffs. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1932) 30

Cornel Lanczos, Zum Auftreten des Vektorpotentials in der Riemannschen Geometrie. (Eingegangen am 2. Januar 1932) 63

A. Güntherschulze und **F. Keller,** Die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl Oxyde. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 2 Abbildungen. (Eingeg. am 30. Januar 1932) 78

Paul Schupp, Messung der Dielektrizitätskonstanten von Salzen. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1932) 84

A. Güntherschulze und **F. Keller,** Die spektralen Leuchtzonen vor Glimmentladungskathoden. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1932) 105

L. S. Ornstein und **J. A. Vreeswijk jr.,** Messung des Intensitätsverhältnisses der Neon-Isotopen Ne_{20} und Ne_{22}. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Februar 1932) 109

A. Carrelli, Über einige Regelmäßigkeiten im Aufbau der Isotopen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1932) 111

E. G. Steinke und **H. Schindler,** Zertrümmerung von Blei durch Ultrastrahlung. (Eingegangen am 2. Februar 1932) 115

Edmund van Aubel, Über den Halleffekt in Gold-Silberlegierungen. (Eingegangen am 25. Januar 1932) 119

Börje Svensson, Chemische Reaktionen zwischen Metallsulfiden und Antikathodenmetall bei Aufnahmen des $K\beta$-Spektrums des Schwefels. (Eingegangen am 26. Januar 1932) 120

W. Elsasser, Über Strom und Bewegungsgröße in der Diracschen Theorie des Elektrons. (Eingegangen am 26. Januar 1932) 129

L. A. Sommer, Über den vermutlichen Nachweis eines Kernmomentes für die gerade Hg-Isotope 198. Mit 3 Abbildungen. (Eingeg. am 27. Januar 1932) 134

Seite

P. Tartakowsky und **W. Kudrjawzewa,** Sekundäre Elektronenemission von Nickel und Ferromagnetismus. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1931) 137

A. Güntherschulze, Zur Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung. (Eingegangen am 30. Januar 1932) 143

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 31. März 1932.

A. v. Hippel, Elektrische Festigkeit und Kristallbau. (Der Mechanismus des elektrischen Durchschlages in festen Isolatoren III.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1932) 145

Ragnar Holm, Bemerkungen zur Theorie der positiven Säule in zweiatomigen Gasen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1932) . . . 171

R. de L. Kronig, Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. II. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1932) . 191

Guido Beck, Bemerkung zur Theorie schnell schwingender Ladungen. (Eingegangen am 30. Januar 1932) 211

D. A. Jackson, Die Hyperfeinstruktur der Thallium-Bogenlinien. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1932) 223

D. A. Jackson, Das Kernmoment des Galliums. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Februar 1932) 229

A. Huppertsberg, Absolute Messung von Röntgenstrahlen mit dem Elektronenzählrohr. (Mitteilung aus dem Röntgen-Forschungs-Institut der Universität Bonn.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1932) . . . 231

P. I. Lukirsky und **S. Rijanoff,** Abhängigkeit der lichtelektrischen Emission des Kaliums von der Anordnung von atomaren Wasserstoff- und Kaliumschichten auf ihrer Oberfläche. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1931) 249

Paul Boeder, Über Strömungsdoppelbrechung. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1932) 258

N. Kalabuchow und **B. Fischelew,** Über die spektrale Verteilung des Depolarisationsstromes bei der lichtelektrischen Leitung des röntgenisierten Steinsalzes. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1931) 282

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 6. April 1932.

V. Weisskopf, Zur Theorie der Kopplungsbreite und der Stoßdämpfung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1932) 287

Birger Grundström, Die Bandenspektra des Calciumhydrids. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Februar 1932) 302

H. Müller und **T. Kraefft,** Über die Verwendbarkeit von Hitzdrähten zu Messungen im Ultraschallgebiet. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingeg. am 24. Februar 1932) 313

Seite

E. Hirschlaff, Über die Absorptionsbanden von Jod und von Tellur. Mit 6 Abbildungen. (Eingegang. am 15. Februar 1932) 315

E. Hirschlaff, Die Resonanzspektra des Joddampfes bei hohen Temperaturen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Februar 1932) 325

A. Terenin und **B. Popow,** Über die Photodissoziation von Atommolekülen in Ionen. (Eingegangen am 18. Februar 1932) 338

D. Coster und **K. S. Knol,** Über den Atomfaktor für Röntgenstrahlen im Gebiet der anomalen Dispersion. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1932) 340

Ernst Lonn, Beweis der Eindeutigkeit der Zerlegung einer Intensitätskurve in ihre Komponenten. (Eingegangen am 11. Februar 1932) 348

M. Leontowitsch und **S. Mandelstam jr.,** Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. V. Die Theorie der Lichtzerstreuung (Auszug). (Eingegangen am 13. Februar 1932) 350

Kotarô Honda, Über das Weisssche molekulare Feld. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1932) 352

Hans Kopfermann, Über die Kernmomente der drei Bleiisotope. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1932) 363

N. Kapzov, Über das Anwachsen der Raumladungen beim elektrischen Durchschlage einer Gasstrecke. Mit 2 Abbild. (Eingeg. am 9. Februar 1932) 380

E. Alexander, Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses sekundär erzeugter Röntgenlinien von der erregenden Wellenlänge. (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.) (Eingegangen am 11. Februar 1932) 391

E. Dershem und **M. Schein,** Über die Reflexion und Absorption langwelliger Röntgenstrahlen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1932) 395

R. Brunetti und **Z. Ollano,** Die Aufspaltung zwischen den ^2F-Niveaus des Ce IV. (Eingegangen am 19. Februar 1932) 415

Leopold Prásnik, Über den Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten Drähte. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Februar 1932) . . 417

Lothar Meyer, Bemerkung zu der Arbeit von M. Wolfke und J. Mazur: Über zwei verschiedene Flüssigkeitszustände. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Februar 1932) 421

A. Faessler, Bemerkung zu meiner Arbeit: Die Abhängigkeit des K-Spektrums des Schwefels von der chemischen Bindung bei Anregung mit Röntgenstrahlen. (Eingegangen am 11. Februar 1932) 424

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 20. April 1932.

Ernst Walling, Die β- und die γ-Strahlung des Uran Z. Das Abzweigungsverhältnis Uran Z zum Hauptzweig der Uranreihe. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1932) 425

Ernst Walling, Notiz über die Halbwertszeit von UX_1. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 8. März 1932) 432

Seite

Lothar Nordheim, Zur Theorie der Detektorwirkung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1932) 434

Hans Schönfeld, Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. II. Einfache und Mischzusätze von Erdalkalichloriden. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1932) 442

R. de L. Kronig, Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. III. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Februar 1932) . . 468

Guido Beck, Über die Bewegungsgleichungen beschleunigter Ladungen. (Eingegangen am 1. März 1932) 476

F. Seidl, Elektrische Leitfähigkeit von belasteten Piezoquarzen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1932) 488

R. Conrad, Beobachtung von neutralem H_3 in Kanalstrahlen. (Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie - Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1932) 504

P. Lueg und **K. Hedfeld,** Die Rotationsschwingungsbanden des Wasserdampfes zwischen 0,9 und 6,5 μ. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 2 Abbildungen. (Eingeg. am 26. Februar 1932) 512

W. Meissner, H. Franz und **H. Westerhoff,** Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XVI. Untersuchungen über die Supraleitfähigkeit von Carbiden, Nitriden, Boriden und Siliciden. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 5 Abbildungen. (Eingeg. am 28. Januar 1932) 521

E. Schmid und **M. A. Valouch,** Über sprunghafte Translation von Zinkkristallen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1932) 531

Herbert Fröhlich, Lichtabsorption und selektiver Photoeffekt. (Eingegangen am 3. März 1932) 539

Willi M. Cohn, Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. VI. Dämpfe und Gase. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1932) 544

Leonard B. Loeb, Der heutige Stand der Ionenbeweglichkeitstheorien. (Eingegangen am 24. Februar 1932) 555

L. v. Hámos und **P. A. Thiessen,** Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper. (Eingegangen am 1. März 1932) 562

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 29. April 1932.

H. Schüler und **E. G. Jones,** Hyperfeinstrukturen von Bleilinien im Wellenlängengebiet von λ 5000 bis λ 8000. Nachweis der Bleiisotope 204. (Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. März 1932) . . 563

Kurt Wolff, Abhängigkeit der Ionisation durch γ-Strahlen von der Temperatur. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. März 1932) 570

Seite

L. S. Ornstein, Frl. J. G. Eymers und D. Vermeulen, Eine visuelle spektroskopische Methode für heterochrome Photometrie. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität Utrecht.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1932) 575

W. R. van Wijk, Optische Untersuchung des Akkommodationskoeffizienten der Molekularrotationen eines verdünnten Gases. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1932) 584

A. Güntherschulze und F. Keller, Verstärkung der Interferenzfarben dünner Oxydschichten. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. März 1932) 597

P. Lueg und K. Hedfeld, Das Rotationsschwingungsspektrum des Ammoniaks. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. März 1932) 599

A. Gemant, Leitfähigkeit von Ölen bei tiefen Temperaturen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1932) 613

V. Fock, Konfigurationsraum und zweite Quantelung. (Eingegangen am 10. März 1932) 622

P. Jordan, Zur Methode der zweiten Quantelung. (Eingeg. am 10. März 1932) 648

Fritz Köppen, Untersuchungen über die Glimmentladung in reinem Quecksilberdampf. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1932) 654

A. Schechter, Zur Frage nach der Dissoziation durch den Stoß positiver Ionen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1931) 671

B. Venkatesachar, Hyperfeinstruktur und selektive Absorption. Mit 1 Abbild. (Eingegangen am 23. Februar 1932) 676

Ibrahim Fakidow und I. Kikoin, Änderung der elektrischen Leitfähigkeit flüssiger Metalle im Magnetfeld. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. März 1932) 679

N. Wolodkewitsch, Über die „elektrische Diffusion" der Ionen in unipolar beladenen Gasen. (Aus dem Institut für physikalische Grundlagen der Medizin, Universität Frankfurt a. M.) (Eingegangen am 12. März 1932) 680

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 6. Mai 1932.

Cl. Schaefer, Über eine modifizierte Reststrahlmethode für das sichtbare und ultraviolette Spektralgebiet. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1932) 687

Ebbe Rasmussen, Zu den Spektren der Edelgase. II. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1932) 695

Lise Meitner und H. H. Hupfeld, Über die Streuung kurzwelliger γ-Strahlung an schweren Elementen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1932) 705

Seite

Cl. Münster, Über Anomalien bei Kathodenzerstäubung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. März 1932) 716

R. Bowling Barnes, Die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1932) . . . 723

F. Seidl, Piezoelektrische Bestimmung der Zerreißfestigkeit von dünnen Metall-, Glas- und Quarzfäden. (Eingegangen am 29. März 1932) 735

J. A. Prins und **A. J. Takens,** Die *M*-Reihe im ultraweichen Röntgengebiet. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1932) 741

E. M. Brumberg und **S. I. Wawilow,** Zur Ableitung der Brownschen Flächenformel. (Eingegangen am 23. März 1932) 746

Joseph E. Mayer und **Margaret Mc C Maltbie,** Die Gitterenergien der Erdalkalioxyde und -Sulfide und die Elektronenaffinität des Sauerstoffs und des Schwefels. (Eingegangen am 18. März 1932) 748

K. Diebner und **H. Pose,** Über die Resonanzeindringung von α-Teilchen in den Aluminiumkern. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1932) 753

Walter Theile, Temperaturabhängigkeit der Plastizität und Zugfestigkeit von Steinsalzkristallen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1932) 763

Ernst Rexer, Über das Tempern von Salzkristallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1932) 777

J. J. Trillat und **Th. v. Hirsch,** Elektronenbeugung an Einkristallen. Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1932) 784

A. Becker und **K. Vogt,** Die Messung von Flammengeschwindigkeiten. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1932) 804

L. Posener, Zum Magnetismus freier Elektronen. (Eingeg. am 14. März 1932) 809

R. Risch und **F. Lüdi,** Die Entstehung des Strahles schneller Moleküle an der Kathode eines Lichtbogens. (Eingegangen am 14. März 1932) . . . 812

H. A. Schwab, Zur Theorie der Glimmentladung und des Niedervoltbogens. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. März 1932) 823

H. A. Schwab, Zur Theorie der Bogenentladung. (Eingeg. am 31. März 1932) 829

Autorenregister 835

Namenregister für Band 71 bis 75 838

Bronze-Plakette von K. Dautert, Berlin

Zur Gittertheorie der Ionenkristalle.

Von **Max Born** in Göttingen
und **Joseph E. Mayer** aus Baltimore, zurzeit Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1931.)

Die Gittertheorie der Ionenkristalle wird durch drei Änderungen des Energieansatzes verschärft: Das Abstoßungspotential wird nicht als Potenz des Gitterabstandes, sondern als Exponentialfunktion angenommen. Dabei wird das Gesetz der Additivität der Ionenradien berücksichtigt. Endlich werden die van der Waalsschen Kohäsionskräfte mit in Rechnung gesetzt. Es wird gezeigt, daß hierdurch die verschiedene Stabilität der Gittertypen NaCl und CsCl verständlich gemacht werden kann.

Einleitung. Der zweigliedrige Ansatz für die Gitterenergie eines Ionenkristalls[1]), der außer der elektrostatischen Coulombschen Energie noch eine Abstoßungskraft der Form b/r^n (mit zwei Konstanten) einführt, gibt zweifellos brauchbare Näherungswerte; allerdings liegt erst eine einzige Messung[2]) vor, die als einwandfreie direkte Prüfung angesprochen werden kann, doch führen eine Menge Folgerungen über die Elektronenaffinitäten der Halogene, die Lösungswärmen der Salze[3]), die Dissoziationswärmen der Salzdämpfe[4]) u. a. zur indirekten Bestätigung. In neuerer Zeit ist aber das experimentelle Material so vervollkommnet worden, daß sich deutliche Abweichungen der Theorie von den Experimenten zeigen. So hebt Fajans[5]) hervor, daß man aus den Lösungswärmen der Salze auf Fehler der theoretischen Gitterenergie schließen muß, die bei den vier Salzen LiF, RbF, LiI, RbI bis zu 15 kcal, d. h. 10% betragen können. Ein ebenso gewichtiger Einwand gegen die Theorie beruht auf einer rein qualitativen Tatsache. In der Natur kommen unter den Alkalihalogeniden zwei Gittertypen, Steinsalz- und Cäsiumchloridtypus vor, und die Theorie ist nicht imstande, von dieser Tatsache Rechenschaft zu geben; die in dem ursprünglichen Ansatz auftretenden Konstanten sind ja durch meßbare Eigenschaften des Kristalls (Gitterabstand, Kompressibilität) festgelegt

[1]) Siehe z. B. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig, Teubner, 1923.
[2]) J. E. Mayer, ZS. f. Phys. **61**, 798, 1930.
[3]) K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 539, 549, 709, 1919.
[4]) M. Born u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.
[5]) K. Fajans u. E. Schwartz, ZS. f. phys. Chem., Bodenstein-Festband, S. 717, 1931.

und führen bei allen Alkalihalogeniden zu der Folgerung, daß der NaCl-Typus der stabilere ist[1]).

Über die Frage der relativen Stabilität (Morphotropie) hat Goldschmidt[2]) ausführliche experimentelle Studien angestellt, die er auf Grund seiner Hypothese starrer Ionenradien nach einem Gedanken diskutiert, den Magnus[3]) schon vorher zur Deutung des Aufbaues von Ionenmolekülen benutzt hatte. Goldschmidt kommt dabei zu dem Ergebnis, daß die geometrischen Verhältnisse der Ionenradien sicher nicht ausreichen, um das Umschlagen vom NaCl-Typus zum CsCl-Typus bei den Cäsiumsalzen zu erklären, sondern daß dabei die Polarisierbarkeit sowohl der Kationen als der Anionen wesentlich beteiligt ist: Nur wenn beide Polarisierbarkeiten genügend groß sind, wie bei CsCl, CsBr, CsJ (nicht aber bei CsF), wird der CsCl-Typus beobachtet; wegen der geringen Polarisierbarkeit der zweiwertigen Kationen tritt der CsCl-Typus bei den Kristallen zweiwertiger Ionen nicht auf. An dieser aus dem empirischen Material gewonnenen Aussage erscheint zunächst der Umstand sehr merkwürdig, daß doch das Mitwirken der Polarisierbarkeit einseitige Kraftwirkungen voraussetzt, während in beiden Gittertypen NaCl und CsCl jedes Ion symmetrisch von den Nachbarn umgeben ist[4]). Es entsteht die Aufgabe, das Paradoxon dieser gut begründeten Behauptung aufzuklären.

Alle diese Schwierigkeiten des alten Ansatzes haben uns veranlaßt, eine Verbesserung und Verfeinerung der Gittertheorie zu versuchen. Dabei haben wir uns von dem Gesichtspunkt leiten lassen, daß auch in dem neuen, komplizierteren Ausdruck für die Gitterenergie die Anzahl der verfügbaren Konstanten nur 2 betragen darf, da man zu ihrer Bestimmung nur zwei brauchbare Bedingungen zur Verfügung hat. Die Abänderungen des alten Ansatzes sind von zweierlei Art. Erstens gebrauchen wir für die Abstoßungskraft statt des Potenzgesetzes ein zweikonstantiges Exponentialgesetz. Dadurch tragen wir sowohl den Folgerungen der Quantenmechanik bis

---

[1]) Eine Untersuchung von F. Hund (ZS. f. Phys. **34**, 833, 1925) über die Größe des Abstoßungsexponenten n, bei dem der NaCl-Typ in den CsCl-Typ umschlägt, führt zu viel zu großen Werten von n ($n = 36$), die sicher nicht mit der gemessenen Kompressibilität verträglich sind.

[2]) V. M. Goldschmidt, Skrifter det Norske Videnskaps Akademie i Oslo 1926, No. 2; 1927, No. 8; Fortschr. d. Min. **15**, 73, 1931.

[3]) A. Magnus, ZS. f. anorg. Chem. **124**, 288, 1922.

[4]) Goldschmidt meint zweifellos die gewöhnliche Polarisierbarkeit im homogenen elektrischen Felde, nicht Deformationen anderer Art (gleichförmige von allen Seiten oder solche mit kubischer Symmetrie u. dgl.), wie sie Fajans benutzt. Letztere Deformationen sind als Beiträge zur sogenannten Abstoßungskraft zu zählen.

zu einem gewissen Grade Rechnung, als auch der durch Goldschmidts Untersuchungen so gut fundierten Existenz bestimmter Ionenradien; denn diese deutet auf sehr geringe Reichweite der Abstoßungskraft hin, die mit einem Exponentialgesetz viel besser in Einklang zu bringen ist, als mit einem Potenzgesetz. Zweitens berücksichtigen wir die van der Waalsschen Kohäsionskräfte, also diejenigen, die bei gewissen Atomgittern (Edelgasen) und den Molekülgittern allein in Wirksamkeit sind. Zwar bewirken diese Kräfte bei Ionengittern numerisch nur geringe Änderungen der Gitterenergien, sind aber ausschlaggebend für die Stabilität der verschiedenen Gittertypen. Da nun neuerdings London[1]) gezeigt hat, daß diese Kräfte nach den Gesetzen der Quantenmechanik von Eigenschaften der Ionen abhängen, die mit ihrer Polarisierbarkeit parallel gehen, so gelangen wir schließlich auch zu einer Erklärung des scheinbar so paradoxen Befundes von Goldschmidt über die Abhängigkeit des Gittertypus im Falle NaCl und CsCl von der Polarisierbarkeit der Ionen.

§ 1. Methoden zur Konstantenbestimmung. In der älteren Gittertheorie wird das Potential Φ eines Ions (für die Alkalihalogenide, auf die wir uns in dieser Arbeit beschränken wollen, ist das gleich der Energie pro Molekül) als Funktion irgendeines Gitterabstandes r in der Form

$$\Phi(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} + \frac{B}{r^n}, \tag{1}$$

angesetzt, wo α, die Madelungsche Zahl, nur vom Gittertypus und von der Wahl von r abhängt. e ist die Elementarladung. B und n sind die beiden Unbekannten, die durch die folgenden Überlegungen bestimmt werden.

Die thermodynamische Gleichung,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{2}$$

liefert bei $T = 0$, $P = 0$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{3}$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\beta}, \tag{4}$$

wo β die Kompressibilität ist. Für $\Phi(r)$, die Energie pro Molekül, gilt

$$\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{\partial \Phi}{\partial v} = \frac{1}{3kr^2} \cdot \frac{d\Phi}{dr} = \frac{N}{3V} r \frac{d\Phi}{dr}, \tag{5}$$

[1]) F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.

und

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{1}{N}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} = \frac{1}{N 3 k r^2}\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{3kr^2}\frac{d\Phi}{dr}\right) = \frac{N}{9V^3}\left(r^2\frac{d^2\Phi}{dr^2} - 2r\frac{d\Phi}{dr}\right), \quad (6)$$

wo $v = V/N$ das Volumen pro Molekül bedeutet und k abhängig von der Wahl von r durch die Bedingung $v = kr^3$ definiert ist. Diese (von der bisher üblichen etwas abweichende) Darstellung hat den Vorteil, daß r ein beliebiger Gitterabstand sein kann und nicht notwendig gleich $v^{1/3}$ zu sein braucht.

Man benutzt nun gewöhnlich die Gleichungen (3) und (4), um die zwei Unbekannten aus (1) zu bestimmen. Da aber dabei die Werte der Kompressibilität β und des Volumens V (bzw. r) bei Zimmertemperatur gebraucht werden, begeht man einen kleinen, aber merklichen Fehler. Slater[1]) versucht, dies Verfahren durch Extrapolation von β auf 0° K zu verbessern. Die Korrektur ist aber unsicher, da er das Volumen bei gewöhnlicher Temperatur benutzt. Hildebrand[2]) schlägt den Gebrauch zweier Werte von $\partial E/\partial V$ vor, nämlich erstens bei $T = 0$, $P = 0$, wo $\partial E/\partial V = 0$, und zweitens bei Zimmertemperatur und $P = 0$, wo $\partial E/\partial V = T(\partial P/\partial T)_V$. Er schreibt

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,(P=0)} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{T}{\beta V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (7)$$

und benutzt die experimentellen Werte von β, V und $(\partial V/\partial T)_P$, sowie das Volumen bei gewöhnlicher Temperatur und bei 0° K in Gleichungen (3) und (7).

Da das letztere nur bei wenigen Salzen gut bekannt ist, ist diese Methode nicht immer anwendbar.

Hildebrand nimmt außerdem an, daß die Energie sich als Summe einer reinen Volumen- und einer reinen Temperaturfunktion darstellen läßt, d. h. daß Gleichung (1) die Volumenabhängigkeit der Energie bei allen Temperaturen wieder gibt. Diese Annahme scheint sehr gut erfüllt zu sein und soll auch im folgenden benutzt werden.

Es könnte zunächst so scheinen, als ob man mit der Hildebrandschen Methode imstande wäre, eine dritte unbekannte Konstante zu bestimmen. Um zu zeigen, daß das nicht der Fall ist und um gleichzeitig das Verfahren auf spätere kompliziertere Fälle auszudehnen, schreiben wir approximativ

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T=T_1} - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T=T_1} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{T=0} \delta V_{T_1,0}, \quad (8)$$

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **23**, 488, 1924.
[2]) J. H. Hildebrand, ZS. f. Phys. **67**, 127, 1931.

wo $\delta V_{T_1,\,0}$ die Volumenänderung zwischen $T = 0$ und $T = T_1$ ist; man sieht, daß die Bestimmung der ersten Ableitung der Energie bei $T = T_1$ in Wirklichkeit nur eine genäherte Bestimmung der zweiten Ableitung bei $T = 0$ bedeutet.

Es ist aber möglich, eine andere und in weiterem Umfange anwendbare Methode zu benutzen, die darin besteht, daß man die erste und zweite Ableitung der Energie nach dem Volumen bei Zimmertemperatur aus experimentellen Daten bestimmt. Gleichung (2) wird noch einmal bei konstanter Temperatur nach dem Volumen differenziert:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T\frac{\partial^2 P}{(\partial T)_V(\partial V)_T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$
$$= \frac{1}{\beta V}\left[1 + \frac{T}{\beta}\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V\right] = \frac{1}{\beta V}\left[1 + \frac{T}{\beta}\left\{\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T\right\}\right]$$
$$= \frac{1}{\beta V}\left[1 + \frac{T}{\beta}\left\{\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T\right\}\right]. \tag{9}$$

Aus (9) und (7) erhält man nun bei $P = 0$ unter Berücksichtigung von (5) und (6) zwei Gleichungen zur Bestimmung der beiden Unbekannten im Potentialansatz:

$$r\frac{d\Phi}{dr} = \frac{3T}{N\beta}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{10}$$

$$r^2\frac{d^2\Phi}{dr^2} = \frac{9V}{N\beta}\left[1 + \frac{T}{\beta}\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P + \frac{T}{\beta^2 V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T + \frac{2}{3}\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]. \tag{11}$$

Die Werte aller in (10) und (11) auftretenden Größen sind für neun Alkalihalogenide experimentell bekannt und in den International Critical Tables gegeben. Dabei zeigt es sich, daß in der Klammer auf der rechten Seite von (11) alle Terme, außer dem ersten, nicht nur klein sind, sondern sich auch noch teilweise fortheben, so daß der Wert der Klammer nur um wenige Prozent von 1 verschieden ist. Daher kann man in den Fällen, in denen $(\partial\beta/\partial T)_P$ oder $(\partial\beta/\partial P)_T$ nicht bekannt sind, für den Wert der Klammer 1 einsetzen. Für drei Alkalihalogenide NaF, RbF und CsF fehlen Messungen der Kompressibilität.

Auf diese Weise bestimmt man die Gitterenergie bei $T = 0$ und bei dem Volumen V_T, das der Zimmertemperatur entspricht. Um die Gitterenergie bei $T = 0$, V_0 zu berechnen, kann man V_0 bzw. r_0 aus der Beziehung $r_0\,(d\Phi/dr)_{r = r_0} = 0$ bestimmen und die Energie für dies r_0 berechnen. Daß dies aber nicht nötig ist, ist leicht einzusehen. Denn aus (10) weiß man, daß $r\,(d\Phi/dr)$ ungefähr 10% der Gitterenergie beträgt; $\delta r_{T,\,0}/r$, die relative Änderung des Gitterabstandes von 0° bis Zimmertemperatur, ist

ungefähr 1%, so daß $\frac{1}{2} r\,(d\Phi/dr)\,(\delta r_{T,0}/r)$, die Änderung der Energie, weniger als 0,1% der gesamten Gitterenergie ausmacht.

§ 2. Das Abstoßungspotential. Das Abstoßungsglied B/r^n wurde ursprünglich von Born gewählt teilweise der bequemen Rechnung wegen, teilweise aber auch, weil es damals (1919) wahrscheinlich schien, daß die Abstoßung von irgendeiner Multipolwirkung herrührte. Neuere Untersuchungen der Quantenmechanik zeigen aber, daß die Abstoßung mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließlich durch quantenmechanische Wechselwirkung zustande kommt.

Unsöld[1]), Pauling[2]) und Brück[3]) haben gezeigt, daß dies Potential eine komplizierte Exponentialform hat. Im Anschluß hieran wollen wir an Stelle des elementaren Abstoßungspotentials zwischen zwei Ionen b/r^n den ebenfalls zweikonstantigen Ausdruck $be^{-r/\varrho}$ benutzen. Wir wollen aber diesen Ansatz hier nicht durch atomtheoretische Betrachtungen begründen, sondern nur zeigen, daß er die empirischen Tatsachen besser wiedergibt als der ältere. Denn während in der alten Theorie n von 5 für Li-Salze bis 11 für Cs-Salze anwächst, finden wir, daß ϱ für die 17 Alkalihalogenide, die wir untersucht haben, eine mittlere Schwankung von 6% um seinen Mittelwert hat.

Um ein solches exponentielles Abstoßungsglied anwenden zu können, müssen wir noch eine experimentelle Tatsache berücksichtigen, nämlich die Konstanz der Ionenradien[4]). Wir führen diese Bedingung durch die Annahme ein, daß der Gleichgewichtsabstand r zwischen zwei Ionen 1 und 2 im Gitter, die mit einer bestimmten Anziehungskraft F aufeinander wirken, gleich der Summe zweier Längen r_1 und r_2 ist, die nur vom Ion 1 bzw. 2 abhängen. Ist das elementare Abstoßungspotential zwischen den Ionen 1 und 2 gleich $b_1 b_2 e^{-r/\varrho}$, wo b_1 und b_2 nur von Ion 1 bzw. 2 abhängen und ϱ eine universelle Konstante ist, so haben wir für die Gleichgewichtslage

$$\frac{b_1 b_2}{\varrho} e^{-\frac{r_1 + r_2}{\varrho}} = F; \tag{12}$$

dabei bedeutet F die Summe aller anderen Kräfte zwischen den Ionen, die sicherlich sämtlich viel langsamer mit r veränderlich sind als die Abstoßung. Man hat

$$\ln b_1 + \ln b_2 = \ln F + \ln \varrho + \frac{r_1}{\varrho} + \frac{r_2}{\varrho}. \tag{12'}$$

---

[1]) A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927.
[2]) L. Pauling, ZS. f. Krist. **67**, 377, 1928.
[3]) H. Brück, ZS. f. Phys. **51**, 707, 1928.
[4]) V. M. Goldschmidt, l. c.

In dieser Formel ändert sich $\ln F$ wenig mit r im Vergleich zu den anderen Termen, so daß wir es mit guter Annäherung als konstant setzen und daher schreiben können:

$$b_1 = b^{1/2} e^{r_1/\varrho}. \tag{13}$$

Das ergibt für das Abstoßungspotential zwischen den Ionen 1 und 2 im Abstand r die Formel

$$\underset{\text{Abst.}}{\Phi(r)} = b e^{\frac{r_1 + r_2 - r}{\varrho}}, \tag{13'}$$

wo b eine universelle Konstante ist und r_1 und r_2 Längen sind, die nur von Ion 1 bzw. 2 abhängen und die gleich (oder ungefähr gleich) den experimentellen Ionenradien sein werden. Wir wollen an der Gleichung (13') noch eine Verbesserung anbringen, die wir den Untersuchungen von Pauling[1]) über die Quantenmechanik der Wechselwirkung entnehmen. Wir schreiben

$$\underset{\text{Abst. 1, 2}}{\Phi(r)} = C_{12} b e^{\frac{r_1 + r_2 - r}{\varrho}}. \tag{14}$$

C_{12} soll nach Pauling die Abhängigkeit der Abstoßungskraft von der Ladung darstellen:

$$C_{12} = 1 + \frac{z_1}{N_1} + \frac{z_2}{N_2}, \tag{15}$$

wo z_1, z_2 die Ladungen in Einheiten von e und N_1, N_2 die Anzahl der äußeren Elektronen des Ion 1 oder 2 sind. Bei den Alkalihalogeniden hat man für die Wechselwirkung zwischen gleichartigen und ungleichartigen, positiven und negativen Ionen:

$$\begin{aligned} C_{++} &= c_1 = 1{,}25, \\ C_{--} &= c_2 = 0{,}75, \\ C_{+-} &= c_0 = 1{,}00. \end{aligned}$$

Wir können jetzt das gesamte Abstoßungspotential im Gitter hinschreiben. Da die Terme für weitentfernte Ionen stark gegen Null konvergieren, brauchen wir (im Gegensatz zu dem älteren Potenzansatz) nur zwei Glieder hinzuschreiben, das Glied für die Nachbarn (ungleichartige Ionen) und das für die übernächsten (gleichartigen) Ionen. Die weiteren Summanden sind genügend klein, so daß wir sie ruhig vernachlässigen können. Die Abstoßungspotentiale für die zwei Ionenarten in einem Gitter sind numerisch verschieden; da wir uns jetzt aber nur für die gesamte

[1]) L. Pauling, l. c.

Energie interessieren, bilden wir den Mittelwert beider. Dies mittlere Abstoßungspotential pro Ion wird dann

$$B(r) = b\left[M e^{\frac{r_1+r_2-r}{\varrho}} + M' \frac{c_1 e^{\frac{2r_1}{\varrho}} + c_2 e^{\frac{2r_2}{\varrho}}}{2} e^{-\frac{ar}{\varrho}}\right]$$
$$= b e^{\frac{r_1+r_2}{\varrho}}\left[M e^{-\frac{r}{\varrho}} + \frac{M' c_2}{2}\left[1 + \frac{c_1}{c_2} e^{-\frac{2\delta}{\varrho}}\right] e^{\frac{\delta}{\varrho}} - \frac{ar}{\varrho}\right]. \quad (16)$$

Dabei bedeutet, außer den schon benutzten Symbolen, M die Anzahl der (ungleichartigen) Nachbarionen im Gitter, M' die Anzahl der (gleichartigen) übernächsten Ionen im Gitter, a das Verhältnis der Abstände der übernächsten zu den Nachbarionen, $\delta = r_- - r_+$ den Unterschied der Radien der beiden Ionen. r ist nicht mehr jeder beliebige Gitterabstand, sondern der *kleinstmögliche*, nämlich der zwischen ungleichartigen Nachbarionen.

Wir können jetzt die Gleichungen (10) und (11) benutzen, um r_0/ϱ zu bestimmen. Bezeichnen wir das Anziehungspotential mit $A(r)$, so erhalten wir

$$\Phi(r) = A(r) + B(r), \quad (17)$$

$$r_0 \frac{d\Phi(r_0)}{dr} = \frac{3T}{N\beta}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = r_0 \frac{dA(r_0)}{dr} + r_0 \frac{dB(r_0)}{dr}, \quad (18)$$

$$r_0^2 \frac{d^2\Phi(r_0)}{dr^2} = \frac{9V}{N\beta}\left[1 + \frac{T}{\beta}\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P + \frac{T}{\beta^2 V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T + \frac{2}{3}\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]$$
$$= r_0^2 \frac{d^2 A(r_0)}{dr^2} + r_0^2 \frac{d^2 B(r_0)}{dr^2}, \quad (19)$$

$$-r_0 \frac{dB(r_0)}{dr} = \frac{r_0}{\varrho} b e^{\frac{r_1+r_2}{\varrho}}\left[M e^{-\frac{r_0}{\varrho}} + a\frac{M' c_2}{2}\left(1 + \frac{c_1}{c_2} e^{-\frac{2\delta}{\varrho}}\right) e^{\frac{\delta}{\varrho} - \frac{ar_0}{\varrho}}\right]$$
$$= r_0 \frac{dA(r_0)}{dr} - \frac{3T}{N\beta}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \tau, \quad (20)$$

$$r_0^2 \frac{d^2 B(r_0)}{dr^2} = \left(\frac{r_0}{\varrho}\right)^2 b e^{\frac{r_1+r_2}{\varrho}}\left[M e^{-\frac{r_0}{\varrho}} + a^2 \frac{M' c_2}{2}\left(1 + \frac{c_1}{c_2} e^{-\frac{2\delta}{\varrho}}\right) e^{\frac{\delta}{\varrho} - \frac{ar_0}{\varrho}}\right]$$
$$= -r_0^2 \frac{d^2 A(r_0)}{dr^2} + \frac{9V}{N\beta}\left[1 + \frac{T}{\beta}\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P + \frac{T}{\beta^2 V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T + \frac{2}{3}\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] = \sigma. \quad (21)$$

Führen wir die durch $\frac{r_0/\varrho \cdot \tau - \sigma}{a r_0/\varrho \cdot \tau - \sigma}$ angedeutete Operation aus, so erhalten wir:

$$-a\left(1 + \frac{c_1}{c_2} e^{-\frac{2\delta}{\varrho}}\right)\frac{M' c_2}{2M} e^{\left(\frac{\delta}{r_0} + 1 - a\right)\frac{r_0}{\varrho}} = \frac{\frac{r_0}{\varrho}\frac{\tau}{\sigma} - 1}{a\frac{r_0}{\varrho}\frac{\tau}{\sigma} - 1}. \quad (22)$$

In erster Annäherung können wir $1 + c_1/c_2 e^{-\frac{2\delta}{\varrho}}$ gleich 1 setzen; führen wir die Abkürzungen

$$-a\frac{M' c_2}{2M} = k, \qquad \frac{r_0}{\varrho}\frac{\tau}{\sigma} = x, \qquad \left(\frac{\delta}{r_0} + 1 - a\right)\frac{\sigma}{\tau} = l$$

ein, so erhalten wir die Gleichung

$$e^{lx} = \frac{x-1}{k(ax-1)}. \tag{22'}$$

Da a und damit k nur von dem Kristalltypus abhängig ist, können wir leicht für die zwei Typen, die uns interessieren, das NaCl- und CsCl-Gitter, l gegen x auftragen und aus dieser Kurve x für jedes l ablesen. Da ϱ nahezu konstant ist, können wir dann die Größe $1 + (c_1/c_2)\, e^{-2\delta/\varrho}$ näherungsweise bestimmen und eine zweite Annäherung machen. Die beiden Kurven sind in Fig. 1 skizziert. Bei Vernachlässigung der Abstoßung zwischen gleichartigen Ionen ($c_1 = c_2 = 0$) würde r_0/ϱ den Wert σ/τ haben. Diesem Wert nähert sich r_0/ϱ im Falle gleich großer Ionen; d. h. wenn l negativ und groß ist, nähert sich x der 1.

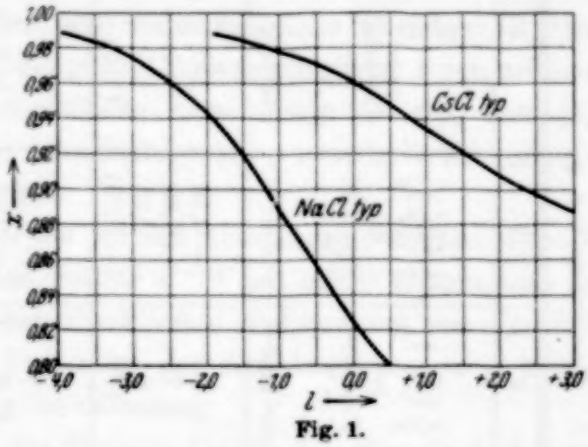


Fig. 1.

Tabelle 1 enthält die Resultate der Berechnung von ϱ für die 17 Alkalihalogenide, deren Kompressibilitäten in den International Critical Tables gegeben sind. Das in der Rechnung benutzte Anziehungspotential ist aus Coulombschen und van der Waalsschen Kräften zusammengesetzt, wie später noch näher besprochen werden soll. Die Ionenradien sind der Arbeit von Goldschmidt[1]) entnommen, die Polarisierbarkeiten dem Buch von van Arkel und de Boer[2]) und die Ionisierungsspannungen der Arbeit von Rabinowitsch und Thilo[3]). Alle anderen experimentellen Angaben stammen aus den International Critical Tables oder dem neuen Landolt-Börnstein. Die in Klammern gegebenen Werte sind extrapoliert (siehe auch Tabelle 1 und 2 des folgenden Artikels).

---

[1]) V. M. Goldschmidt, Trans. Faraday Soc. **25**, 253, 1929.

[2]) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Chemische Bindung. Leipzig, Hirzel, 1931.

[3]) E. Rabinowitsch u. E. Thilo, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 284, 1930.

Tabelle 1. Berechnung von ϱ.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Salz	Mol Volumen bei $T = 273^0$ $P = 0$	Kürzester Gitterabstand bei $T = 273^0$ $P = 0$	Kompressibilität bei $T = 273^0$ $P = 0$	$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ bei $T = 273^0$ $P = 0$	$\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P$ bei $T = 273^0$ $P = 0$	$\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T$ bei $T = 273^0$ $P = 0$	σ siehe Gleichung (21)	τ siehe Gleichung (20)	ϱ	$\frac{r_0}{\varrho}$ berechnet aus $\varrho = 0{,}345$
	cm^3	$r_0 \cdot 10^8$ cm	$\beta \cdot 10^{12}$ bar	$\cdot 10^5$ grad^{-1}	$\cdot 10^4$ grad^{-1}	$\cdot 10$ bar^{-1}	$\cdot 10^{12}$ erg	$\cdot 10^{12}$ erg	$\cdot 10^8$ cm	$\cdot 10^8$ cm
Li F	9,818	2,008	1,53	9,2	2	— 0,12	125	19,57	0,357	5,83
Cl	20,473	2,563	3,48	12,2	7	— 0,20	131	16,06	0,382	7,45
Br	25,39	2,756	4,28	14,0	8	— 0,25	129	14,68	0,382	8,00
I	34,10	3,040	7,2	16,7	(7)	(— 0,25)	(110)	13,56	(0,460)	8,83
Na F	14,979	2,312		9,8						6,73
Cl	26,96	2,812	4,16	11,2	7	— 0,20	139	14,41	0,326	8,16
Br	32,03	2,978	5,09	12	8	— 0,26	137	13,53	0,334	8,66
I	40,67	3,225	7,1	13,5	(7)	(— 0,25)	126	12,64	0,384	9,38
K F	23,05	2,669	3,3	10,0	1	— 0,20	131	15,39	0,319	7,76
Cl	37,43	3,137	5,64	10,5	5	— 0,27	138	13,37	0,316	9,12
Br	43,19	3,290	6,66	11,4	6	— 0,32	134	12,60	0,326	9,54
I	52,99	3,522	8,54	12,6	6	— 0,39	127	11,79	0,351	10,24
Rb F	(27,0)	(2,815)								8,17
Cl	42,11	3,262	7,4	12,6	(6)	(— 0,30)	124	13,14	0,356	9,48
Br	49,23	3,437	7,95	11	(6)	— 0,35	129	12,34	0,340	9,99
I	59,64	3,664	9,58	12	(6)	— 0,437	127	11,52	0,351	10,65
Cs F	(32,9)	(3,005)								8,73
Cl	42,19	3,562	5,9	15,9	(6)	(— 0,30)	154	12,95	0,310	10,36
Br	47,81	3,714	7,0	14	(6)	(— 0,35)	146	12,39	0,327	10,78
I	57,39	3,946	9,3	14,6	(6)	(— 0,40)	134	11,74	0,355	11,47

Man sieht, daß ϱ nicht sehr von seinem Mittelwerte, $0{,}345 \cdot 10^{-8}$ cm, abweicht, außer bei LiJ. Ob diese große Abweichung an dem extremen Größenverhältnis der Ionen oder an schlechten experimentellen Angaben liegt, ist nicht sicher. Die Kompressibilität von LiJ scheint merkwürdig groß zu sein, verglichen mit anderen Lithiumsalzen; es könnte sein, daß gerade bei diesem Salz der Einfluß kleiner Mengen von Verunreinigungen besonders groß ist. Im allgemeinen ist die größte Unsicherheit in den experimentellen Angaben die des Abfalls der Kompressibilität mit Temperatur und Druck. Diese Größen sind nur innerhalb 25% bekannt, was schlimmstenfalls einen Fehler bis zu 10% in der Bestimmung von ϱ bedeuten kann, vermutlich jedoch einem geringeren. Alle experimentellen Ungenauigkeiten zusammen ergeben eine wahrscheinliche Unsicherheit von etwa 10% in ϱ. Da außer in LiJ die größte Abweichung von ϱ von seinem Mittelwert 11% und die durchschnittliche Abweichung nur 6% beträgt, kann man behaupten, daß für die Alkalihalogenide ϱ innerhalb der experimentellen Fehlergrenze konstant ist.

Der genaue theoretische Ausdruck für das Abstoßungspotential enthält wahrscheinlich einen exponentiellen Faktor $e^{-r/\varrho}$ mit exakt konstantem ϱ, aber dieser ist sicherlich mit anderen Funktionen (Polynomen) von r multipliziert (siehe Pauling, l. c.). Daher ist der Konstanz unseres ϱ keine einfache physikalische Bedeutung beizumessen.

§ 3. Die übrige Energie. Für die übrigen Anteile der Energie darf man nur Terme benutzen, die keine unbekannten Konstanten mehr enthalten. Bekanntlich ist das wichtigste Anziehungsglied in Ionenkristallen das Coulombsche Potential, das zwischen zwei Ionen gleich $\pm e^2/r$ ist. Dies liefert für die Energie pro Molekül im Kristall einen Term $-\alpha e^2/r$, wo r in Übereinstimmung mit der Abstoßungsgleichung (16) der *kleinste* Gitterabstand und α die Madelungsche Zahl, also für den CsCl-Typus 1,7626 und für den NaCl-Typus 1,7476 ist.

Außerdem berücksichtigen wir, wie in der Einleitung gesagt wurde, ein Glied, das von der van der Waalsschen Kraft herrührt.

London[1]) hat gezeigt, wie man den Hauptterm dieser Anziehung als Störung der Nullpunktsenergie zweier Oszillatoren erklären und berechnen kann. Das entsprechende elementare Potential zweier Atome 1 und 2 im Abstand r läßt sich ausdrücken als

$$\frac{c}{r^6} = \frac{1}{r^6} \cdot \frac{3}{2} \frac{h\nu_1 \cdot h\nu_2 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{h\nu_1 + h\nu_2}, \tag{23}$$

[1]) F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.

wo α_1, α_2 die Polarisierbarkeiten der beiden Atome oder Ionen und ν_1, ν_2 die „Hauptfrequenzen" der Ionen sind, die durch die Seriengrenzen ersetzt werden können. Die verschiedenen elementaren van der Waalsschen Konstanten c zwischen zwei positiven, zwei negativen und zwei ungleichartigen Ionen nennen wir bzw. c_{++}, c_{--}, c_{+-}.

Der Abstand eines beliebigen Gitterpunktes von einem bestimmten Gitterpunkte, dem Koordinatennullpunkt O, in Einheiten von r heiße R. Bezeichnen wir noch mit S_6' bzw. S_6'' die Summe von $1/R^6$ über die mit O ungleichartigen bzw. gleichartigen Gitterpunkte im Gitter

$$S_6' = \sum_{\text{ungleichartige Punkte}} 1/R^6, \qquad S_6'' = \sum_{\text{gleichartige Punkte}} 1/R^6, \tag{24}$$

so wird das van der Waalssche Potentialglied

$$\frac{C}{r^6} = \frac{1}{r^6}\left[S_6' c_{+-} + S_6'' \frac{c_{++} + c_{--}}{2}\right]. \tag{25}$$

London[1]) hat mit diesem Ansatz die Sublimationswärmen verschiedener Molekülgitter berechnet. Sein Ergebnis zeigt überraschende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Diese Übereinstimmung der Absolutwerte ist aber nur scheinbar; in Wirklichkeit bedeutet das Londonsche Ergebnis nur, daß die so berechneten Energien den experimentellen proportional sind. Tatsächlich sind sie erheblich kleiner als diese.

Dies kommt daher, daß London die Abstoßungskräfte vernachlässigt hat. Das gesamte Potential $\Phi(r)$ eines Molekülkristalls wird die Form haben:

$$\Phi(r) = -\frac{C}{r^6} + b e^{-\frac{r}{\varrho}}. \tag{26}$$

Wegen der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{d\Phi(r_0)}{dr} = 0 = \frac{6C}{r_0^7} - \frac{1}{\varrho} b e^{-\frac{r_0}{\varrho}}, \qquad b e^{-\frac{r_0}{\varrho}} = \varrho \frac{6}{r_0} \frac{C}{r_0^6}, \tag{27}$$

läßt es sich schreiben

$$\Phi(r_0) = -\frac{C}{r_0^6}\left[1 - \frac{6\varrho}{r_0}\right]. \tag{28}$$

$6\varrho/r_0$ ist nicht gegen 1 zu vernachlässigen. In Ionenkristallen hat r_0/ϱ Werte von 6 bis 13, in Molekülgittern vielleicht größere, etwa 18, aber auch dann würde die Gitterenergie, in diesem Falle die Sublimationswärme, nur $^2/_3$ von C/r^6 sein. Die Annahme von London, der nur das Glied C/r^6 für die Sublimationswärme benutzt, ist nur mit einer unendlich kleinen Kompressibilität vereinbar.

[1]) F. London, l. c.

Wir benutzen die Gleichung (23), um die verschiedenen c-Werte in (25) zu bestimmen; es darf uns aber nicht überraschen, wenn es sich später herausstellt, daß auf Grund der experimentellen Tatsachen die so bestimmten c-Werte um etwa 50% zu klein sind.

Die so berechneten C/r^6-Werte wachsen zwischen LiF und CsCl von 0,5 bis zu 5% der gesamten Gitterenergie an. Da aber die Konstanten des Abstoßungspotentials so bestimmt wurden, daß die richtige Dichte und Kompressibilität herauskommen, weichen die Gitterenergien, die ohne Rücksicht auf die van der Waalsschen Kräfte berechnet sind, nicht um den ganzen Betrag des Gliedes C/r^6 von den verbesserten ab. Trotzdem bedeutet die Einführung des van der Waalsschen Potentials einen Unterschied von etwa 4 kcal in der Gitterenergie der Cs-Salze, ein ganz beträchtlicher Unterschied.

Außer dem Coulombschen und dem van der Waalsschen Potential muß noch die Summe der Nullpunktsenergien aller Eigenschwingungen berücksichtigt werden. Da diese aber relativ klein ist und nicht stark vom Gitterabstand abhängt, haben wir sie nicht als Funktion von r in der Berechnung der Abstoßung usw. mitgenommen. Sie muß dann nur nachträglich zur Gitterenergie addiert werden. Bei Cs I z. B. ist dieses Glied absolut zu vernachlässigen, da es nur 0,5% beträgt; bei LiF andererseits ist es 4,00 kcal, etwa 2% der gesamten Gitterenergie, also sogar wesentlich größer als die integrierte spezifische Wärme von 0^0 K bis Zimmertemperatur.

Die Nullpunktsenergie kann folgendermaßen berechnet werden. Die Anzahl dz der Schwingungen, deren Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegt, ist gegeben durch

$$dz = F\,\nu^2 d\nu, \tag{29}$$

wo F von den elastischen Eigenschaften des Kristalls abhängt. Die gesamte Anzahl z der Schwingungen pro Mol ist für die Alkalihalogenide $6\,N$, daher

$$\int_0^{\nu_{max}} dz = z = \int_0^{\nu_{max}} F\,\nu^2 d\nu = \frac{F\,\nu_{max}^3}{3} = 6\,N. \tag{30}$$

Die Summe der Halbquantenenergien ist dann

$$E = \int_0^{\nu_{max}} F\,\nu^2 \frac{1}{2} h\,\nu\, d\nu = \frac{F\,h\,\nu_{max}^4}{8} = \frac{9}{4} N h\,\nu_{max}, \tag{31}$$

und die Energie pro Molekül

$$\varepsilon = \frac{E}{N} = \frac{9}{4} h\,\nu_{max}. \tag{32}$$

ν_{max} kann entweder aus der spezifischen Wärme oder nach bekannten Formeln der Gittertheorie berechnet werden[1]).

§ 4. Die Gitterenergie. Die gesamte Gitterenergie pro Molekül eines einwertigen Ionenkristalls kann dann geschrieben werden

$$\Phi(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} - \frac{C}{r^6} + B(r) + \varepsilon, \tag{33}$$

wo

$$B(r) = b e^{\frac{r_1+r_2}{\varrho}}\left[M e^{-\frac{r}{\varrho}} + \frac{M' c_2}{2}\left(1+\frac{c_1}{c_2}e^{-\frac{2\delta}{\varrho}}\right)e^{\frac{\delta}{\varrho}-\frac{a r}{\varrho}}\right], \tag{16}$$

$$C = S_6' c_{+-} + S_6''\left(\frac{c_{--}+c_{++}}{2}\right), \tag{25'}$$

$$\varepsilon = \frac{9}{4} h \nu_{max}. \tag{32}$$

Bei 0^0 K und Druck Null ist r gleich r_{00} und $r_{00}\left(d\Phi(r_{00})/dr\right) = 0$. Es ist aber bequemer, wie wir oben bemerkt haben, die Gitterenergie bei Zimmertemperatur und Druck Null, wo dann r gleich r_0 ist, zu berechnen. Die Energie bei $r = r_{00}$ und $r = r_0$ unterscheiden sich nicht wesentlich. Bei $r = r_0$ ist $r_0\,(d\Phi(r_0)/dr)$ gleich $3\,V\,T/N = (\partial p/\partial T)_V$ [Gleichung (18) und (7)].

Wir vernachlässigen $d\varepsilon/dr$ und schreiben bei $r = r_0$

$$r_0\frac{d\Phi(r_0)}{dr} = \frac{3VT}{N}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha e^2}{r_0} + \frac{6C}{r_0^6} + r_0\frac{dB(r_0)}{dr}. \tag{34}$$

Nach (19) und (16) ist

$$-r_0\frac{dB(r_0)}{dr} = \frac{\frac{r_0}{\varrho}}{1-k}B(r_0) = \frac{\alpha e^2}{r_0} + \frac{6C}{r_0} - \frac{3VT}{N}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{35}$$

wo

$$k = \frac{(a-1)M' c_2\left(1+\frac{c_1}{c_2}e^{-\frac{2\delta}{\varrho}}\right)e^{\left(\frac{\delta}{r_0}+1-a\right)\frac{r_0}{\varrho}}}{2M + a M' c_2\left(1+\frac{c_1}{c_2}e^{-\frac{2\delta}{\varrho}}\right)e^{\left(\frac{\delta}{r_0}+1-a\right)\frac{r_0}{\varrho}}}. \tag{36}$$

Durch Einführung von (35) in (33) wird die Konstante b in $B(r)$ eliminiert und man erhält

$$\Phi_0 = \Phi(r_0) = -\frac{\alpha e^2}{r_0} - \frac{C}{r_0^6} + (1-k)\frac{\varrho}{r_0}\left\{\frac{\alpha e^2}{r_0} + \frac{6C}{r_0^6} - \frac{3VT}{N}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right\} + \varepsilon. \tag{37}$$

---

[1]) Siehe z. B. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Formel (246), S. 642.

ϱ ist empirisch gleich $0{,}345 \cdot 10^{-8}$ cm, und alle anderen Parameter sind im allgemeinen bekannt oder leicht aus vorhergehenden Gleichungen zu berechnen.

Die numerischen Rechnungen sind in der folgenden Arbeit ausgeführt.

§ 5. Die Stabilität verschiedener Gittertypen. Bei der Bestimmung des Typus, in dem ein Salz kristallisiert, spielt das van der Waalssche Potential eine wichtige Rolle.

Wie in der Einleitung gesagt, führt Goldschmidt den Gedanken durch, daß das Verhältnis der Ionengröße für den Gittertyp bestimmend ist. Baut man ein Gitter aus Ionen von gleicher Größe auf, so wird jedes Ion bei dichtester Packung acht Nachbarn (CsCl-Typus) haben. Läßt man den Radius eines Ions zusammenschrumpfen, während der des anderen konstant bleibt, so nimmt der Ionenabstand ab, bis die größeren Ionen aneinander stoßen (beim Verhältnis $\sqrt{3} - 1 : 1 = 0{,}73$) und bleibt dann konstant. Bei einer gewissen Unterschreitung des Grenzverhältnisses der Ionenradien wird ein Kristall gebildet, in dem jedes Ion sechs Nachbarn hat, nämlich ein Gitter vom NaCl-Typus, bis die größeren Ionen wieder aneinanderstoßen (bei $\sqrt{2} - 1 : 1 = 0{,}42$) und dann ein Gitter mit vier Nachbarn (Wurtzit oder Zinkblendetypus) gebildet wird.

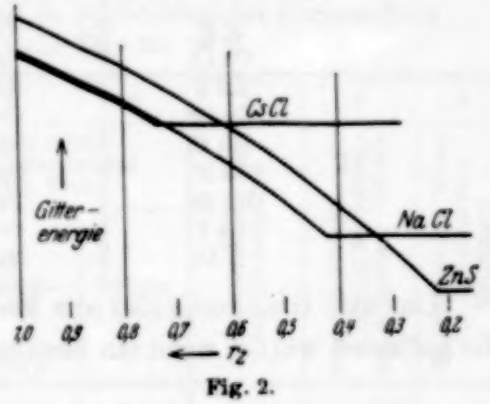


Fig. 2.

Um das Bild etwas klarer zu machen, ist in Fig. 2 die Energie eines Kristalls bei unendlich steilem Abstoßungspotential als Funktion des kleineren Ionenradius aufgetragen, während der größere Radius konstant gehalten ist. Wie man aus Fig. 2 sieht, sinkt die Energie für jeden Typus mit sinkendem Radius, bis der Ionenabstand unabhängig von dem kleineren Radius ist, und bleibt danach konstant. Aus der Kurve entnimmt man, daß der CsCl-Typus stabil sein sollte, wenn das Radienverhältnis größer als 0,72, der NaCl-Typus, wenn es zwischen 0,72 und 0,32 ist. Der Übergang von NaCl zum Wurtzittypus (siehe Goldschmidt, l. c.) steht in guter experimenteller Übereinstimmung mit dieser Betrachtung; die Stabilität vom CsCl-Typus scheint aber relativ unabhängig von dem Größenverhältnis zu sein, wenn man die Werte für die Alkalihalogenide in der folgenden Tabelle 3 vergleicht.

Diese Tatsache ist aber nicht überraschend; denn aus Fig. 2 sieht man, daß der Coulombsche Anteil der Energie bei den zwei Kristalltypen CsCl und NaCl fast identisch ist. In der Tat, wenn man das Abstoßungspotential berücksichtigt (ohne das van der Waalssche Potential), findet man, daß die Existenz von CsCl überhaupt nicht mit den bekannten Kompressibilitäten vereinbar ist; d. h. zwar ist der CsCl-Typus elektrostatisch stabil, aber das Abstoßungspotential im CsCl-Typus ist immer größer als im NaCl-Typus, und dieser Unterschied macht wesentlich mehr aus, als die Änderung der elektrostatischen Anziehung.

Tabelle 2.

Das Radienverhältnis einiger Alkalihalogenide und der erfahrungsgemäß stabile Kristalltypus.

Salz	Stabiler Typ	Radienverhältnis
K F	Na Cl	1,000
Cs Cl	Cs Cl	0,911
Rb F	Na Cl	0,892
Cs Br	Cs Cl	0,843
Rb Cl	Na Cl	0,825
Cs F	Na Cl	0,805
Rb Br	Na Cl	0,760
Cs I	Cs Cl	0,750
K Cl	Na Cl	0,735

Um aus Gleichung (33) die Energieänderung genauer zu berechnen, die auftreten würde, wenn ein bestimmtes Salz vom NaCl- zum CsCl-Typus übergeht, müßte man für den ersten Typus aus r_0 die Werte von $be^{\frac{r_1+r_2}{\varrho}}$ berechnen. Mit diesen Werten könnte man dann für den anderen Kristalltypus r_0 und die Energie bestimmen. Dies Verfahren ist aber umständlich und unpraktisch. Statt dessen kann man leicht die Energieänderung berechnen, die bei einer Umwandlung in den anderen Typus ohne Gitterabstandsänderung eintritt; dazu muß dann ein kleines, immer negatives Glied hinzugefügt werden. Dieses Glied kann man leicht schätzen, denn es ist die Energieänderung, die beim Zusammenschrumpfen (oder Ausdehnen) des neuen Gitters zu seinem eigenen Gleichgewichtsgitterabstand frei wird. Die Änderung des Gitterabstands beträgt etwa 3 % beim Übergang vom NaCl- zum CsCl-Typus. $r\,(d\Phi(r)/dr)$ beträgt bei einer Änderung von r um $1^1/_2$% gegen den Gleichgewichtsabstand etwa 15% der Gitterenergie. Die Energieänderung, die einer 3%igen Änderung des Gitterabstands entspricht, wird dann $0{,}03 \cdot 0{,}15$ oder etwa 0,5% der gesamten Gitterenergie.

Die Energieänderung bei konstantem (kleinstem) Gitterabstand berechnet man folgendermaßen. Für den CsCl-Typus ist α gleich 1,7626,

für den NaCl-Typus ist es 1,7476. Die Änderung der C-Werte berechnet man aus der Änderung der Summen S_6' und S_6''. Die Werte der Summen sind mit Hilfe der Tabellen von Lennard-Jones und Ingham[1]) leicht zu berechnen. Sie sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3.

	Cs Cl	Na Cl
S_6'	8,7088	6,5952
S_6''	3,5445	1,8067

Für die Änderung des Abstoßungspotentials $B(r)$ muß man die M, M' und a vergleichen. Beim CsCl-Typus ist $M = 8$, $M' = 6$, bei NaCl-Typus $M = 6$, $M' = 12$; a ist bei CsCl gleich $2/\sqrt{3} = 1{,}154$, bei NaCl $\sqrt{2} = 1{,}412$.

Tabelle 4.

Berechnete Änderung der Gitterenergie in erg/Molekül bei Umwandlung vom NaCl-*Typ zum* CsCl-*Typ bei* 0° K.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Salz	Experimentell stabiler Typ	Änderung der Energie ohne Gitterabstandsänderung bei dem Gitterabstand des experimentell stabilen Typs				Gesamte Änderung der Gitterenergie	Gesamte Gitterenergieänderung berechnet mit doppeltem C-Werte	Experimentelle Werte aus Bridgmans Messungen
		Coulombscher Anteil $\delta \frac{\alpha e^2}{0}$	van der Waalsscher Anteil $\delta \frac{C}{r_0^6}$	Abstoßungsanteil $\delta B(r_0)$	Summe 3 + 4 + 5			
K F	Na Cl	− 0,128	− 0,132	+ 0,861	+ 0,601	+ 0,534	+ 0,402	
Cl	„	− 0,109	− 0,140	+ 0,847	+ 0,598	+ 0,540	+ 0,400	
Br	„	− 0,104	− 0,135	+ 0,877	+ 0,638	+ 0,582	+ 0,447	
I	„	− 0,097	− 0,151	+ 1,140	+ 0,892	+ 0,849	+ 0,698	
Rb F	Na Cl	− 0,121	− 0,177	+ 0,820	+ 0,522	+ 0,458	+ 0,281	
Cl	„	− 0,105	− 0,163	+ 0,651	+ 0,383	+ 0,327	+ 0,164	+ 0,09
Br	„	− 0,100	− 0,149	+ 0,600	+ 0,351	+ 0,297	+ 0,148	+ 0,11
I	„	− 0,094	− 0,150	+ 0,699	+ 0,454	+ 0,404	+ 0,254	+ 0,07
Cs F	Na Cl	− 0,114	− 0,289	+ 0,883	+ 0,413	+ 0,361	+ 0,072	
Cl	Cs Cl	− 0,096	− 0,184	+ 0,349	+ 0,069	+ 0,122	− 0,062	
Br	„	− 0,092	− 0,164	+ 0,331	+ 0,075	+ 0,126	− 0,038	
I	„	− 0,087	− 0,157	+ 0,332	+ 0,084	+ 0,133	− 0,020	

Tabelle 4 zeigt die Resultate einer solchen Rechnung für die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhalogenide. In Spalte 1 steht das Salz, in Spalte 2 der experimentell stabile Typ. Spalte 3, 4 und 5 geben die Energieänderung beim Übergang vom Natriumchlorid- zum Cäsiumchloridtypus, berechnet

[1]) J. E. Jones u. A. E. Ingham, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 636, 1925.

ohne Berücksichtigung der Gitterabstandsänderung, für das Coulombsche, das van der Waalssche und das Abstoßungspotential. Spalte 6 ist die Summe von 3, 4 und 5, d. h. die gesamte Energieänderung ohne Gitterabstandsänderung. Spalte 7 gibt schließlich die gesamte berechnete Energiedifferenz zwischen NaCl- und CsCl-Typus einschließlich des Korrektionsgliedes für die Gitterabstandsänderung. Spalte 8 gibt die Werte, die man an Stelle von 7 erhält, wenn man das van der Waalssche Potential willkürlich mit 2 multipliziert.

Es zeigt sich, daß der Anteil der Energieänderung, der vom Abstoßungspotential herrührt, viel größer ist als der durch das Coulombsche Potential erzeugte. Er ist auch nicht durch Wahl eines anderen Ansatzes sehr zu beeinflussen; es scheint unmöglich, in Übereinstimmung mit bekannten Kompressibilitäten einen vernünftigen Ansatz für das Abstoßungspotential zu machen, der diese Differenz wesentlich verkleinert.

Das van der Waalssche Potential ändert sich aber sehr stark mit dem Typus, und zwar ebenso wie das Coulombsche Potential immer so, daß es den CsCl-Typus stabiler macht. Trotz seines kleinen Wertes ist die von ihm herrührende Energieänderung größer als die, die durch den Coulombschen Anteil entsteht. Da wir schon früher bemerkt haben, daß das nach London berechnete van der Waalssche Potential um etwa 50% zu klein ist, haben wir in der achten Spalte die Energieänderung angegeben, die mit einem zweimal so großen van der Waalsschen Potential berechnet wurde. Man sieht, daß in dieser Spalte gerade die im CsCl-Typus kristallisierenden Salze CsCl, CsBr, CsJ für den CsCl-Typus eine kleinere Energie zeigen als für den NaCl-Typus. Aus Bridgmans[1]) Messungen des Druckes, bei dem der Kristalltypus der Rb-Salze umschlägt, läßt sich die Differenz der Gitterenergien der Typen ebenfalls berechnen. Diese Werte sind in Spalte 9 enthalten.

In der folgenden Abhandlung werden die Absolutwerte der Gitterenergien berechnet und thermodynamische Folgerungen daraus gezogen.

[1]) P. W. Bridgman, ZS. f. Krist. 67, 363, 1928.

Die Gitterenergie der Alkalihalogenide und die Elektronenaffinität der Halogene.

Von **Joseph E. Mayer** und **Lindsay Helmholz** in Baltimore.

(Eingegangen am 31. Dezember 1931.)

Die in der vorstehenden Arbeit angegebene Formel für die Gitterenergie von Ionenkristallen wird auf die Alkalihalogenide angewandt und an verschiedenen empirischen Daten geprüft. Die sich daraus ergebenden Werte der Elektronenaffinitäten der Halogene dürften auf etwa 2% richtig sein.

Einleitung. In der vorhergehenden Arbeit wurde von Born und Mayer eine neue Formel für die Gitterenergie eines Ionenkristalls angegeben und die in das Abstoßungspotential eingehende Konstante ϱ aus experimentellen Daten (Kompressibilität, thermische Ausdehnung usw.) berechnet. Es zeigte sich, daß dieses ϱ innerhalb der Genauigkeit der experimentellen Daten für alle Alkalihalogenide den gleichen Wert hat. Im Anschluß daran wird in diesem Artikel die Gitterenergie für die 20 Alkalihalogenide berechnet. Die Genauigkeit der erhaltenen Resultate kann dann auf drei Weisen geprüft werden.

Erstens liegen für Cs J und K J direkte experimentelle Bestimmungen der Gitterenergie vor[1]).

Die zweite Methode[2]) besteht darin, die Energie der Reaktion

$$M^+_{Gas} + X^-_{Gas}\,(0^0\,K) \rightarrow M^+_{Aq} + X^-_{Aq}\,(291^0\,K),$$

d. h. die Summe der Lösungswärmen der beiden Ionen durch Addition von Gitterenergie, thermischer Energie von 0 bis 291° K und Lösungswärme des Salzes zu bestimmen. Durch Subtraktion dieser Werte für Salze mit gleichem Anion X^- und verschiedenen Kationen M_1^+ und M_2^+ erhält man den Unterschied der Lösungswärmen von M_1^+ und M_2^+, den wir ${}^{M_1^+}\Delta^{M_2^+}$ nennen wollen. Dieser Wert sollte unabhängig davon sein, welches Salz, d. h. welches Anion benutzt worden ist. In analoger Weise kann man die Konstanz der Differenzen der Lösungswärmen zweier Anionen, ${}^{X_1^-}\Delta^{X_2^-}$, prüfen.

Drittens läßt sich aus der Gitterenergie die Elektronenaffinität der Halogenionen berechnen, und diese sollte wieder von dem benutzten Salz unabhängig sein.

---

[1]) J. E. Mayer, ZS. f. Phys. **61**, 798, 1930.

[2]) Diese Methode ist zuerst von Fajans benutzt und dann auf alle Alkalihalogenide angewendet worden; s. K. Fajans und E. Schwartz, ZS. f. phys. Chem., Bodenstein-Festband, S. 717, 1931.

Außerdem werden für alle Alkalihalogenide die Energien verschiedener Reaktionen, die mit der Gitterenergie in Zusammenhang stehen, berechnet. In einige dieser Rechnungen geht die Verdampfungswärme der Salze bei 0° K ein, die wir mit der Methode der chemischen Konstanten berechnet haben. Wegen der Wichtigkeit dieser Werte wird diese Rechnung in allen Einzelheiten angegeben. Wir haben nicht die Werte der Verdampfungswärme benutzt, die Fajans[1]) aus Wartenbergschen Daten berechnet, weil diese (soweit man aus den Angaben ersehen kann) aus dem Temperaturabfall des Dampfdrucks berechnet sind, was, wie wir glauben, zu einem größeren Fehler führt, als unsere Methode. Aber unsere Werte weichen nicht wesentlich von denen von Fajans ab.

Die Gitterenergie. Die Gitterenergie eines Alkalihalogenidkristalls beträgt nach Formel (37) der vorigen Arbeit

$$\Phi(r_0) = -\frac{\alpha e^2}{r_0} - \frac{C}{r_0^6} + (1-k)\frac{\varrho}{r_0}\left\{\frac{\alpha e^2}{r_0} + \frac{6C}{r_0^6} - \frac{3VT}{N}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right\} + \varepsilon. \quad (1)$$

Darin sind die Abkürzungen verwendet:

$$k = \frac{(a-1)M'c_2\left(1 + \frac{c_1}{c_2}e^{-\frac{2\delta}{\varrho}}\right)\cdot e^{\left(\frac{\delta}{r_0}+1-a\right)\frac{r_0}{\varrho}}}{2M + aM'c_2\left(1 + \frac{c_1}{c_2}e^{-\frac{2\delta}{\varrho}}\right)e^{\left(\frac{\delta}{r_0}+1-a\right)\frac{r_0}{\varrho}}}, \quad (2)$$

$$C = S_6' c_{+-} + S_6'' \frac{c_{++} + c_{--}}{2}, \quad (3)$$

$$\varepsilon = \tfrac{9}{4} h \nu_{max}. \quad (4)$$

Die Bedeutung aller auftretenden Symbole ist in der vorhergehenden Arbeit erklärt worden. Die numerischen Werte der Konstanten der Gittertypen für den CsCl- und den NaCl-Typus sind in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1.

Typus →	CsCl	NaCl
a	1,7626	1,7476
ϱ	$0{,}345 \cdot 10^{-8}$ cm	$0{,}345 \cdot 10^{-8}$ cm
M	8	6
M'	6	12
c_1	1,25	1,25
c_2	0,75	0,75
a	1,1547	1,414 2
S_6'	8,7088	6,595 18
S_6''	3,5445	1,806 74

[1]) K. Fajans u. E. Schwartz, l. c.

c_{++}, c_{--} und c_{+-} sind aus der Londonschen[1]) Approximationsformel für die van der Waalsschen Kräfte berechnet worden:

$$c_{12} = \frac{3}{2} \frac{h\nu_1 h\nu_2 \alpha_1 \alpha_2}{h\nu_1 + h\nu_2}, \tag{5}$$

und δ ist die Differenz der Ionenradien, $\delta = r_- - r_+$.

Tabelle 2 enthält die benutzten Werte aller in die Rechnung eingehenden Konstanten der Halogen- und Alkaliionen.

Tabelle 2.

Ion	Polarisierbarkeit[2]) $\alpha \cdot 10^{24}$	Ionisationsenergie[3]) $h\nu \cdot 10^{12}$ erg	Radius[4]) $r \cdot 10^{8}$ cm	van der Waalssche Konstante für gleiche Ionen $c \cdot 10^{60}$ erg/cm^6
F^-	1,05	6,5	1,33	5,4
Cl^-	3,66	6,0	1,81	61
Br^-	4,77	5,6	1,96	92
J^-	7,10	5,2	2,20	193
Li^+	0,079	119	0,78	0,55
Na^+	0,21	75	0,98	2,5
K^+	0,88	50	1,33	30
Rb^+	1,41	43	1,49	64
Cs^+	2,5	42	1,65	197

Tabelle 3 schließlich enthält die Gitterkonstanten, die verschiedenen additiven Anteile und die gesamte Gitterenergie aller Alkalihalogenide. Zum Vergleich sind in den beiden letzten Spalten die experimentellen und die mit der alten Theorie berechneten Werte angegeben.

Die experimentellen Gitterenergien von Tabelle 3 sind nach den Experimenten von Mayer[5]) neu berechnet worden, denn es stellte sich heraus, daß die von Mayer in der Rechnung benutzten Werte der thermodynamischen Größen (Verdampfungswärme usw.) schlecht ausgewählt waren. Um die Unsicherheit der Daten zu verringern, verwenden wir hier eine etwas veränderte Rechnungsmethode. Direkt experimentell bestimmt wurden die Drucke P_I der beiden Ionengase im Gleichgewicht mit dem Salzgas bei der Temperatur T_G und dem Druck P_D. P_D ist der Dampfdruck des Salzes bei der Temperatur T_D. Dann gelten folgende Gleichungen

[1]) F. London, ZS. f. phys. Chem. **11**, 222, 1930.
[2]) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Chemische Bindung. Leipzig, Hirzel, 1931.
[3]) E. Rabinowitsch u. E. Thilo, ZS. f. phys. Chem. **6**, 284, 1930.
[4]) V. M. Goldschmidt, Trans. Faraday Soc. **25**, 253, 1929.
[5]) J. E. Mayer, l. c.

Tabelle 3.

	Dichte [1] $T = 273$ g/cm³	Kleinster Gitterabstand $r \cdot 10^8$ cm	van der Waalssche Konstante: Mittel für gleiche Ionen $\frac{c_{--} + c_{++}}{2}$	van der Waalssche Konstante: für ungleiche Ionen c_{+-}	van der Waalssche Konstante: für das Gitter C	$\frac{\alpha e^2}{r}$	$\frac{C}{r^6}$	Abstoßungspotential $B(r_0)$	Nullpunktschwingungsenergie ε	Gitterenergie: hier berechnet	Gitterenergie: alte Theorie [2] $n = 9$	Gitterenergie: Experiment
			$\cdot 10^{59}$ erg cm^{-6}			$\cdot 10^{12}$ erg/Molekül				kcal pro Mol		
LiF	2,642	2,008	3	0,8	6,0	19,81	0,09	3,06	0,27	16,57	240,1	255,3	—
LiCl	2,071	2,563	31	2,5	72,0	15,51	0,25	1,86	0,17	13,73	193,2	199,9	—
LiBr	3,421	2,756	46	2,9	102	14,42	0,23	1,56	0,11	12,98	188,3	186,0	—
LiJ	3,926	3,040	97	4,1	202	13,10	0,26	1,27	0,08	12,01	174,1	168,9	—
NaF	2,804	2,312	4	2,0	21	17,22	0,14	2,45	0,20	14,71	213,4	222,0	—
NaCl	2,168	2,812	32	6,4	100	14,18	0,20	1,63	0,12	12,63	183,1	182,7	—
NaBr	3,213	2,978	47	7,6	135	13,39	0,19	1,43	0,10	12,05	174,6	172,3	—
NaJ	3,686	3,225	98	10,7	247	12,35	0,22	1,19	0,08	11,30	163,9	159,1	—
KF	2,520	2,669	18	8,0	85	14,93	0,24	1,95	0,15	13,06	189,7	192,5	—
KCl	1,992	3,137	46	26,0	254	12,71	0,27	1,49	0,10	11,39	165,4	164,0	—
KBr	2,756	3,290	61	31	314	12,11	0,25	1,29	0,08	10,99	159,3	156,1	—
KJ	3,133	3,522	112	44	492	11,30	0,26	1,10	0,07	10,39	150,8	145,7	153,8
RbF	—	2,815 [3]	35	12,6	146	14,14	0,29	1,82	0,10	12,52	181,6	182,1	—
RbCl	2,805	3,262	63	41	384	12,20	0,32	1,38	0,08	11,06	160,7	157,2	—
RbBr	3,358	3,437	78	48	457	11,60	0,28	1,22	0,06	10,60	153,5	149,4	—
RbJ	3,560	3,664	128	67	672	10,86	0,28	1,07	0,05	10,02	145,3	140,0	—
CsF	—	3,005 [3]	101	27	329	13,26	0,45	1,66	0,08	11,97	173,7	170,9	—
CsCl	3,988	3,562	129	73	1088	11,28	0,53	1,23	0,07	10,51	152,2	145,2	—
CsBr	4,449	3,714	145	86	1258	10,81	0,48	1,14	0,06	10,09	146,3	139,4	—
CsJ	4,525	3,946	195	121	1744	10,19	0,46	1,01	0,05	9,59	139,1	131,2	141,5

[1]) International Critical Tables.
[2]) K. Fajans u. E. Schwartz, l. c.
[3]) Aus Röntgenmessungen.

für die freie Energie (im Sinne von Lewis und Randall, $F = E + PV - TS$) beim Übergang vom Kristall zum Gas und vom Gas zum Ion:

$$F_{\text{Ionen}\,(T_G)} - F_{\text{Gas}\,(T_G)} = -RT_G \log \frac{P_I^2}{P_D}, \tag{6}$$

$$F_{\text{Gas}\,(T_D)} - F_{Kr\,(T_D)} = -RT_D \log P_D. \tag{7}$$

Drücken wir nun hierin die freie Energie F durch Energie und Entropie wie oben aus und setzen für die Energie ihren Wert bei 0° absolut plus der integrierten spezifischen Wärme ein, so fallen bei Addition der beiden Gleichungen alle auf das Gasmolekül bezüglichen Größen entweder fort oder werden mit $(T_G - T_D)$ multipliziert, was nur etwa ein Zehntel von T_G oder T_D ist. Wenn man dann die absolute Entropie des Kristalls, der Ionen und des Gasmoleküls kennt (und diese Größen werden später in dieser Arbeit berechnet), so erhält man daraus die Energieänderung der Reaktion

$$MX_{Kr} \rightarrow M^{+}_{\text{Gas}} + X^{-}_{\text{Gas}}$$

bei 0° K, und das ist gerade die Gitterenergie. Für die verschiedenen Messungen von Cs J schwanken die Werte zwischen 140,8 und 145,2 kcal mit einem Mittelwert von 141,5 kcal, für K J zwischen 150,7 und 158,1 kcal mit einem Mittelwert von 153,8 kcal. Die theoretisch berechneten Werte sind 3,0 und 2,4 kcal niedriger, aber wahrscheinlich innerhalb der experimentellen Fehlergrenze.

Wie in der Einleitung gesagt, kann die Theorie an der Lösungswärme der Gasionen geprüft werden. Daher sind in Tabelle 4 die Summen der Lösungswärmen der beiden Ionen eines Salzdampfes bei 0° K zu unendlich viel Wasser bei 291° berechnet. Die Tabellen 5 und 6 enthalten die Differenz der Lösungswärmen der verschiedenen Kationen bzw. Anionen, berechnet mit Hilfe verschiedener Salze. Dabei sind in der letzten Reihe die größten in der entsprechenden Spalte vorkommenden Abweichungen eingetragen.

Die größte überhaupt vorkommende Abweichung ist 4,1 kcal (gegen 15 in der alten Theorie); da vier Salze in diese Berechnung eingehen, so kann das erklärt werden durch einen Fehler von 1 kcal in der Gitterenergie jedes Salzes.

In Tabelle 7 wird die Sublimationswärme der Salze bei 0° absolut berechnet. Bekannt sind die Dampfdrucke aller geschmolzenen Alkalihalogenide bei Temperaturen von mehr als 100° oberhalb des Schmelzpunktes. Extrapolation dieser Formeln zum Schmelzpunkt bedeutet wahrscheinlich keinen größeren Fehler als 500%. Für einige Salze, Na Cl,

Tabelle 4.

Salz	1 Gitterenergie bei 0° K kcal	2 Wärmeinhalt [1]) des Salzes bei 291° K kcal	3 Lösungswärme des Salzes [2]) bei 291° K kcal	4 Summe von 1, 2, 3. Lösungswärme des Ionendampfes bei 0° K in Wasser von 291° K kcal
Li F	240,1	1,4	— 1,1	237,6
Li Cl	199,2	2,0	+ 8,6	205,8
Li Br	188,3	2,5	+ 11,1	196,9
Li J	174,1	2,8	+ 14,8	186,1
Na F	213,4	1,9	— 0,6	210,9
Na Cl	183,1	2,4	— 1,3	179,4
Na Br	174,6	2,5	— 0,2	171,9
Na J	163,9	2,8	+ 1,4	162,5
K F	189,7	2,2	+ 4,1	191,6
K Cl	165,4	2,5	— 4,4	158,5
K Br	159,3	2,7	— 5,1	151,5
K J	150,8	2,8	— 5,1	142,9
Rb F	181,6	2,5	+ 5,8	184,9
Rb Cl	160,7	2,8	— 4,5	153,4
Rb Br	153,5	2,9	— 6,4	144,2
Rb J	145,3	3,0	— 6,5	135,8
Cs F	173,7	2,7	+ 8,4	179,4
Cs Cl	152,2	2,8	— 4,7	144,7
Cs Br	146,3	2,9	— 6,7	136,7
Cs J	139,1	3,0	— 8,0	128,1

Tabelle 5.

Differenz der Lösungswärmen verschiedener Kationen als Gas von 0° K in Wasser von 291° K, berechnet aus verschiedenen Salzen, in kcal.

Aus den Salzen mit	$Li^+ \Delta Na^+$	$Li^+ \Delta K^+$	$Li^+ \Delta Rb^+$	$Li^+ \Delta Cs^+$	$Na^+ \Delta K^+$	$Na^+ \Delta Rb^+$	$Na^+ \Delta Cs^+$	$K^+ \Delta Rb^+$	$K^+ \Delta Cs^+$	$Rb^+ \Delta Cs^+$
F	26,7	46,0	52,7	58,2	19,3	26,0	31,5	6,7	12,2	5,5
Cl	26,4	47,3	52,4	61,1	20,9	26,0	34,7	5,1	13,8	8,7
Br	25,0	45,4	52,7	60,2	20,4	27,7	35,2	7,3	14,8	7,5
J	23,6	43,2	50,3	58,0	19,6	26,7	34,4	7,1	14,8	7,7
δ	3,1	4,1	2,7	3,1	1,6	1,7	3,7	2,2	2,6	3,2

KCl, KBr und KJ, sind die Dampfdrucke beim Schmelzpunkt viel sicherer bekannt, etwa bis zu 50%. Für CsCl allein haben wir die Gleichung

$$\log_{10} P_{\text{Atm.}} = -\frac{38\,800}{4{,}57\,T} + 5{,}45 \qquad (8)$$

anstatt der in den I. C. T. gegebenen benutzt.

[1]) Aus Debye- und Einstein-Funktionen so berechnet, wie bei der Verdampfungswärme erläutert wird.

[2]) International Critical Tables.

Tabelle 6.
Differenz der Lösungswärmen verschiedener Anionen aus Gas von 0° K in Wasser von 291° K, berechnet aus verschiedenen Salzen, in kcal.

Aus den Salzen mit	$F^- \Delta^{Cl^-}$	$F^- \Delta^{Br^-}$	$F^- \Delta^{J^-}$	$Cl^- \Delta^{Br^-}$	$Cl^- \Delta^{J^-}$	$Br^- \Delta^{J^-}$
Li	31,8	40,7	51,5	8,9	19,7	10,8
Na	31,5	39,0	48,4	7,5	16,9	9,4
K	33,1	40,1	48,7	7,0	15,6	8,6
Rb	31,5	40,7	49,1	9,2	17,6	8,4
Cs	34,7	42,7	51,3	8,0	16,6	8,6
δ	3,2	3,7	2,9	2,2	4,1	2,4

Aus dem Dampfdruck wird dann die Änderung der freien Energie beim Schmelzpunkt berechnet. Entropie und Wärmeenergie der Kristalle wurden aus Debye- und Einsteinfunktionen berechnet. Die dazu notwendigen Eigenfrequenzen der Kristalle wurden aus den bekannten Beziehungen zum Schmelzpunkt und zur Kompressibilität bestimmt[1]). Für die sieben Salze, bei denen die Eigenfrequenzen auch aus der spezifischen Wärme bei niedrigen Temperaturen berechnet werden konnten, zeigte sich eine kleine, aber systematische Abweichung. Wir trugen dieser Rechnung, indem wir in den anderen Fällen das Mittel der auf den beiden anderen Wegen berechneten Werte mit einem wenig von Eins verschiedenen Faktor multiplizierten. In den Fällen, in denen das Verhältnis der Massen der beiden Ionen kleiner als 3 ist, wurde nur eine Debyeformel gebraucht, in den anderen Fällen eine Debyefunktion plus einer Einsteinfunktion. Diese Eigenfrequenzen sind wahrscheinlich innerhalb 10% richtig, und die Fehler in Entropie und Energie führen zu Fehlern von 0,8 kcal bzw. 0,2 kcal in der Verdampfungswärme.

Die chemischen Konstanten des Gases wurden einer Arbeit von Born und Heisenberg entnommen, nur wurde eine Korrektion für die verschiedenen relativen Größen der Ionen angebracht mittels einer Annahme ähnlich der, die Pauling[2]) für die Abstoßung im Kristall benutzt hat. Vergleich mit den Messungen von Sommermeyer[3]) ergibt eine Übereinstimmung der Oszillationsfrequenzen innerhalb 10%.

Für die Entropie des Gases wird die für alle zweiatomigen Gase (ohne Entartung, d. h. ohne Symmetriezahl) gültige Approximationsformel

$$S = R\left[0{,}245 + \frac{7}{2}\log_e T + \frac{3}{2}\log_e W + S\left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right) + \log_e A\right] \qquad (9)$$

[1]) Siehe z. B. Handbuch der Experimentalphys. Bd. 8, A. Eucken, Energie und Wärmeeinhalt, S. 248 u. 250.

[2]) L. Pauling, ZS. f. Krist. **67**, 377, 1928; Journ. Amer. Chem. Soc. **59**, 1936, 1928.

[3]) K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **56**, 548, 1929.

Tabelle 7.

Salz	Schmelzpunkt [1] T_s	Dampfdruck [1] P	Änderung der freien Energie bei T_s	Im Kristall				Im Gas				Sublimationswärme bei $T = 0^0$ K $\Delta H_0 = \Delta E_0$	Fehlergrenze	Fajans [2]
				Frequenz der monochromatischen Schwingung	maximale Frequenz der Debyeschen Schwingung	Entropie bei T_s	thermischer Wärmeinhalt bei T_s	erste Schwingungseigenfrequenz	Trägheitsmoment	Entropie bei T_s	thermischer Wärmeinhalt bei T_s			
	0^0 K	mm	ΔF kcal/Mol	Grad	Grad	S_{Kr} cal/Grad	H_{Kr} kcal	cm^{-1}	$A = I \cdot 10^{38}$ 10^{38} g cm^2	S_G cal/Grad	H_G kcal	kcal	kcal	kcal
Li F	1143	0,057	21,5	—	620	23,2	11,1	19 520	0,203	55,9	7,9	62,2	3,7	69
Li Cl	886	0,056	16,8	351	316	25,8	9,0	2 940	0,298	56,5	6,2	46,7	3,6	49
Li Br	820	0,022	17,0	223	200	30,0	8,7	2 590	0,375	58,6	5,8	43,4	3,7	47
Li J	719	0,039	17,4	150	135	33,4	7,9	1 800	0,401	59,1	5,1	38,7	4,3	—
Na F	1253	0,35	19,2	—	440	28,4	13,1	670	0,580	62,6	10,4	64,9	2,3	72
Na Cl	1077	0,38	16,3	—	287	31,6	11,6	441	1,04	64,3	9,0	54,0	1,8	58
Na Br	1028	0,54	14,8	214	193	33,3	11,2	340	1,41	66,6	8,7	51,6	2,3	51
Na J	924	0,10	16,3	150	135	36,3	10,2	279	1,69	67,6	7,9	47,6	2,2	48
K F	1153	0,40	17,3	—	330	30,8	12,3	527	1,04	64,7	9,6	59,1	2,3	60
K Cl	1043	0,40	15,6	—	219	34,5	11,5	346	1,90	66,4	8,9	51,6	1,8	53
K Br	1003	0,30	15,6	—	179	36,6	11,2	283	2,79	68,6	8,6	50,4	1,7	51
K J	1046	1,66	12,7	136	122	39,5	11,8	246	3,55	70,9	9,0	48,2	2,1	49
Rb F	1033	0,20	16,9	208	188	33,8	11,3	360	1,61	57,0	8,8	53,7	2,7	53
Rb Cl	988	0,04	19,3	—	168	37,1	11,0	253	2,78	68,7	8,5	53,0	3,7	50
Rb Br	955	0,155	16,1	—	137	39,2	10,8	204	5,02	71,0	8,3	49,0	2,7	49
Rb J	915	0,13	15,3	—	113	41,0	10,4	179	6,64	72,2	7,9	46,4	2,6	48
Cs F	956	1,02	12,6	167	150	35,4	10,6	409	1,59	67,5	8,0	45,6	2,7	46
Cs Cl	919	0,11	16,2	145	130	36,7	10,2	256	3,47	69,6	7,9	48,6	2,7	49
Cs Br	909	0,15	15,4	—	123	39,8	10,3	192	6,42	71,9	7,9	46,9	2,6	48
Cs J	894	0,019	16,5	—	103	41,9	10,2	140	9,65	73,7	7,8	47,3	4,1	48

[1]) International Critical Tables. — [2]) K. Fajans u. E. Schwartz, l. c.

benutzt, wo W das Molekulargewicht, $A \cdot 10^{-38}$ das Trägheitsmoment und $RS\left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right)$ die Entropie eines harmonischen Oszillators mit der Frequenz $\nu = \frac{\epsilon_0}{h}$

$$RS\left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right) = R\left[\frac{\frac{\epsilon_0}{kT}}{e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} - 1} - \log_e\left(1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}\right)\right]$$

ist.

Tabelle 8.

$\Delta H = \Delta E + \Delta PV$ in kcal *für die angegebenen Reaktionen.*

1	2	3[1]	4[1]	5[1]	6	7	8	9	10	11[2]	12	13	14
Salz	$M_G + X_G$ (291° K) $\rightarrow M_G + X_G$ (0° K)	$M_{Kr} \rightarrow M_G$ (291° K, 1 atm.)	$\frac{1}{2}X_2 \rightarrow X_G$ (291° K, 1 atm.)	$MX_{Kr} \rightarrow M_{Kr} + \frac{1}{2}X_2$ (291° K, 1 atm.)	MX_{Kr} (0° K) $\rightarrow MX_{Kr}$ (291° K)	$MX_{Kr} \rightarrow M_G + X_G$ (0° K) (Summe 2 bis 6)	$MX_{Kr} \rightarrow M_G^+ + X_G^-$ (0° K) (Gitterenergie)	$MX_{Kr} \rightarrow MX_G$ (0° K) (Sublimationswärme)	$MX_G \rightarrow M_G + X_G$ (0° K) (7—9)	$MX_G \rightarrow M_G + X_G$ (0° K) (spektroskopisch)	$M_G \rightarrow M_G^+ + e^-$ (0° K) (Ionisierungsspannung)	$X_G^- \rightarrow X_G + e^-$ (0° K) (Elektronenaffinität)	$MX_G \rightarrow M_G^+ + X_G^-$ (0° K) (8—9)
Li F	−2,9	(35,8)	31,8	145,2	1,4	211,3	240,1	62,2	149,1	—	123,8	95,0	177,9
Li Cl		(35,8)	28,8	97,4	2,0	161,1	199,2	46,7	114,4	—	123,8	85,7	152,5
Li Br		(35,8)	26,7	83,6	2,5	145,7	188,3	43,4	102,3	—	123,8	81,2	144,9
Li J		(35,8)	25,5	64,9	2,8	126,1	174,1	38,7	87,4	—	123,8	75,8	135,4
Na F		25,1	31,8	136,1	1,9	192,0	213,4	64,9	127,1	—	117,9	96,5	148,5
Na Cl		25,1	28,8	98,3	2,4	151,7	183,1	54,0	97,7	—	117,9	86,5	129,1
Na Cr		25,1	26,7	86,2	2,5	137,6	174,6	51,6	86,0	—	117,9	80,9	123,0
Na J		25,1	25,5	69,4	2,8	119,9	163,9	47,6	72,3	70	117,9	73,9	116,3
K F		20,5	31,8	134,1	2,2	185,7	189,7	59,1	126,6	—	99,5	95,5	130,6
K Cl		20,5	28,8	104,1	2,5	153,0	165,4	51,6	101,4	—	99,5	87,1	113,8
K Br		20,5	26,7	94,0	2,7	141,0	159,3	50,4	90,6	—	99,5	81,2	108,9
K J		20,5	25,5	78,6	2,8	124,5	150,8	48,2	76,3	76,5	99,5	73,2	102,6
Rb F		(16,9)	31,8	133,1	2,5	181,4	181,6	53,7	127,7	—	96,0	95,8	127,9
Rb Cl		(16,9)	28,8	104,8	2,8	150,4	160,7	53,0	97,4	—	96,0	85,7	107,7
Rb Br		(16,9)	26,7	95,9	2,9	139,5	153,5	49,0	90,5	—	96,0	82,0	104,5
Rb J		(16,9)	25,5	80,6	3,0	123,1	145,3	46,4	76,7	76,5	96,0	73,8	98,9
Cs F		(14,6)	31,8	131,8	2,7	178,0	173,7	45,6	132,4	—	89,5	93,8	128,1
Cs Cl		(14,6)	28,8	106,3	2,8	149,6	152,2	48,6	101,1	—	89,5	87,3	103,6
Cs Br		(14,6)	26,7	97,5	2,9	138,8	146,3	46,9	91,9	—	89,5	82,0	99,4
Cs J		(14,6)	25,5	83,6	3,0	123,8	139,1	47,3	76,5	77,0	89,5	74,2	91,8

Tabelle 8 enthält die Änderungen des Wärmeinhalts ($\Delta H = \Delta E + \Delta PV$, $\Delta H = \Delta E$ bei 0° K für sämtliche Gasreaktionen der Alkali-

[1]) International Critical Tables; in Klammern gesetzte Werte sind rückwärts bestimmt.

[2]) K. Sommermeyer, l. c.

halogenide bei 0° absolut und für einige andere Reaktionen, die noch in die Rechnung eingehen. Dabei sind die Elektronenaffinitäten wohl am wichtigsten. Die Sublimationswärme aus Tabelle 7 gibt die Energie des Dampfmoleküls verglichen mit der des Kristalls bei 0° K, die Gitterenergie (Tabelle 8) die entsprechende Energie für die Ionen. Wir brauchen noch die entsprechende Energie der Atome im Dampfzustand, nämlich die Energie der Reaktion

$$M_{Gas} + X_{Gas} \rightarrow MX_{Kr}\ (0^\circ\,\mathrm{K}).$$

Diese kann als Summe der Wärmetönungen der fünf folgenden Reaktionen dargestellt werden:

1. $M_{Gas} + X_{Gas}\ (0^\circ\,\mathrm{K}) \rightarrow M_{Gas} + X_{Gas}\ (291^\circ\,\mathrm{K})$,
2. $M_{Gas} \rightarrow M_{Kr}\ (291^\circ\,\mathrm{K})$,
3. $X_{Gas} \rightarrow \frac{1}{2} X_2$ (Normalzustand) $(291^\circ\,\mathrm{K})$,
4. $M_{Kr} + \frac{1}{2} X_2 \rightarrow MX_{Kr}\ (291^\circ\,\mathrm{K})$,
5. $MX_{Kr}\ (291^\circ\,\mathrm{K}) \rightarrow MX_{Kr}\ (0^\circ\,\mathrm{K})$.

Die Werte von 2. sind nur für Natrium und Kalium bekannt, die von 3. für alle Halogene[1]). Die Sublimationswärmen von Lithium, Rubidium und Cäsium gehen auch additiv in die jeweils mit Hilfe ihrer Salze berechneten Elektronenaffinitäten der Halogene ein. Da aber die aus den Natrium- und Kaliumsalzen bestimmten Elektronenaffinitäten untereinander gut übereinstimmen, so kann man rückwärts die unbekannten Sublimationswärmen durch die Bedingung bestimmen, daß eine oder, wie wir hier getan haben, die Summe aller aus ihnen berechneten Elektronenaffinitäten mit den aus Natrium- und Kaliumsalzen berechneten übereinstimmt. Es zeigt sich dann, daß auch die einzelnen Elektronenaffinitäten alle miteinander in guter Übereinstimmung sind. Die rückwärts bestimmten Sublimationswärmen sind in der Tabelle eingeklammert. Man kann ihre Richtigkeit noch auf eine Weise wahrscheinlich machen, indem man nämlich aus ihnen die Dissoziationsarbeit des Gasmoleküls in Atome berechnet und mit den experimentellen Werten von Sommermeyer[2]) für Rubidium- und Cäsiumjodid vergleicht, die wahrscheinlich sehr exakt sind. Die Übereinstimmung ist hier wie bei NaJ und KJ sehr gut.

---

[1]) Die Dissoziationsarbeit des Fluors ist einer neuen Arbeit von H. v. Wartenberg und J. Taylor (Gött. Nachr., Math.-phys. Kl., 1930, S. 119) entnommen.

[2]) K. Sommermeyer, l. c.

Bei den verschiedenen Methoden zur Prüfung der berechneten Gitterenergie ist es uns niemals gelungen, einen Fehler von mehr als 1 kcal/Mol nachzuweisen. Wir möchten daher behaupten, daß die Gitterenergien innerhalb 3 kcal, d. h. 2% richtig sind. Dasselbe scheint für die meisten in Tabelle 8 angegebenen Größen, besonders die Elektronenaffinitäten der Halogene, der Fall zu sein. Die Mittelwerte der letzteren stellen wir hier zusammen:

Elektronenaffinität von F: 95,3; Cl: 86,5; Br: 81,5; J: 74,2 kcal.

Baltimore, Chemical Laboratory of the Johns Hopkins University.

Ergebnisse fortgesetzter Untersuchungen über das Leuchten verfestigter Gase.

Beziehungen zu den Elektronenzuständen und dem Nachleuchten des gasförmigen Stickstoffs.

Von **L. Vegard** in Oslo.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1932.)

Das Nachleuchten ist mit einem neuen Phosphoroskop untersucht, und das Leuchten von festem NO, rein und in Edelgasmischungen, ist studiert. Mit einem Flußspatvakuumspektrographen sind Spektren bis 1600 Å aufgenommen. Die Intensitätsverteilung des ergänzten ε-Systems stimmt mit der Franck-Condonschen Theorie. Durch Einführung eines neuen Elektronentermsystems für N_2 sind die Serien ε, $N_1 - N_3$ und $N_2 - N_4$ erklärt und eine neue Möglichkeit für die Erklärung des Nachleuchtens von gasförmigem N_2 gegeben.

§ 1. Einleitung. Die Untersuchungen über das Leuchten verfestigter Gase, die im Jahre 1924 vom Verfasser teilweise zusammen mit Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom in Leiden ausgeführt wurden, sind in den letzten Jahren in dem physikalischen Institut in Oslo fortgesetzt, indem hier jetzt eine kleine Anlage für die Herstellung von flüssiger Luft und Wasserstoff zu unserer Verfügung steht.

Diese Untersuchungen haben zu der Entdeckung neuer, eigenartiger Lichterscheinungen geführt, und vor allem sind eine große Anzahl von neuen Oszillationsbanden und Bandensystemen entdeckt und studiert worden.

Die Liste unserer veröffentlichten Arbeiten am Ende dieser Abhandlung gibt sofort einen Eindruck von dem Umfang der bis jetzt gewonnenen Ergebnisse über diese neuen Lichterscheinungen, und hierzu kommt noch, daß auch McLennan und seine Mitarbeiter eine Reihe von Arbeiten über die von mir entdeckten Lichtphänomene und Schwingungsbanden ausgeführt haben.

Die bis jetzt veröffentlichten Arbeiten umfassen in erster Linie eine Beschreibung der Lichtphänomene, welche von verschiedenen Systemen verfestigter Gase unter variierten, aber möglichst genau festgelegten Anregungsbedingungen entstehen, und es ist versucht, die Bedingungen für das Auftreten der verschiedenen Erscheinungen klarzulegen.

Eines der Hauptziele unserer Arbeit besteht darin, die Wellenlängen der auftretenden Linien und Banden möglichst genau zu bestimmen. Außer-

dem ist es uns gelungen, eine Mehrzahl der beobachteten Linien und Banden in Oszillationsserien und Seriensysteme einzuordnen.

Bei der Erklärung der Leuchtvorgänge begegnen wir in verschiedener Weise erheblichen Schwierigkeiten. Erstens ist es zu beachten, daß die Banden teilweise in Mischungen mit Edelgasen auftreten, und daß die Mischsubstanz oft eine erhebliche Wirkung auf das Auftreten, das Aussehen und eben auf die Wellenlängen der beobachteten Banden ausübt.

Diese „Transformationseffekte" veranlassen, daß wesentlich physikalisch identische Leuchtprozesse in recht verschiedener Gestalt und mit verschobenen Wellenlängen auftreten können, und es ist oft mit Schwierigkeiten verbunden, die richtigen Verwandtschaftsverhältnisse zu erkennen.

Dann ergibt sich noch die Frage, welches System für die Emission eines bestimmten Leuchtvorganges verantwortlich ist, welche chemischen Elemente beteiligt sind und in welchem Aggregatzustand sie sich im Emissionsaugenblick befinden.

Zuletzt kommt dann die Aufgabe, unter bestimmten Voraussetzungen über die Zusammensetzung und den Zustand des emittierenden Systems, die beobachteten Lichterscheinungen in quantitativer Weise atomtheoretisch zu deuten.

Die wichtigsten bis jetzt beobachteten Lichterscheinungen sind mit der α-Form des festen Stickstoffs verknüpft, und es war deshalb für die Deutung dieser Phänomene ein sehr bedeutungsvoller Fortschritt, daß es uns gelang (12) (13)[1]), die Atomanordnung des α-Stickstoffs genau festzustellen. Wir konnten unter anderem zeigen, daß die α-Form aus molekularen Elementen besteht, und daß der Zentralabstand der Atome eines solchen Elements innerhalb der Meßgenauigkeit mit demjenigen der gasförmigen Moleküle übereinstimmt.

Auf Grundlage des so vorliegenden Tatsachenmaterials habe ich versucht, die Verwandtschaftsverhältnisse der beobachteten Banden klarzulegen und eine atomtheoretische Deutung der einzelnen Bandenfamilien vorzuschlagen. Eine ausführliche Beschreibung der Ergebnisse wurde 1930 veröffentlicht (29) (30).

Selbst wenn die Ansichten, die in dieser Abhandlung vertreten sind, in verschiedener Weise geändert werden müssen, ist eine solche theoretische Bearbeitung jedoch sehr wertvoll. Sie erleichtert den Überblick über die Tatsachen und fördert eine bestimmte und sinnvolle Fragestellung für die weitere Forschung.

---

[1]) Die in Klammern stehenden Ziffern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß des Aufsatzes.

Durch die Aufnahme von Spektren des Nachleuchtens haben wir feststellen können, daß eine große Anzahl von Bandenspektren dem festen Zustand angehören.

Diese typisch „kristallinen" Banden aber könnten in bezug auf Wellenlängen und Spektralterme mit keinen der bekannten Gasbandenspektren identifiziert werden.

Auf Grundlage der gefundenen Kristallstruktur verfestigter Gase war es aber möglich, eine Theorie der kristallinen Banden aufzustellen, welche derjenigen der entsprechenden Gasspektren sehr ähnlich ist.

Die kristallinen Oszillationsbanden unterscheiden sich jedoch in prinzipieller Weise von denjenigen der Gasspektren darin, daß sie mit keinen Rotationstermen kombiniert sind. *Dagegen zeigen sie eine Multiplizität, welche als eine Wirkung von Schwingungen der molekularen Elemente des Kristallgitters erklärt wurde.*

Bei den kristallinen Banden sind also die Elektronenübergänge mit zwei verschiedenen Arten von Schwingungstermen zu kombinieren.

Die eine Art, welche auf den Schwingungen der Atome in den molekularen Elementen beruht, könnte man *Valenzschwingungsterme* nennen, die zweite Art, die darauf beruht, daß die molekularen Elemente Schwingungen im Gitterverband ausführen, könnte man van der Waalssche *Schwingungsterme* nennen.

Einige Bandenserien, die von der angeregten Oberfläche des verfestigten Gases emittiert werden, lassen sich mit den Schwingungsfrequenzen bekannter Gasbanden identifizieren.

Wegen der ausgesprochenen Ähnlichkeit zwischen den Molekülen des kristallinen und gasförmigen Zustandes muß man von vornherein mit der Möglichkeit rechnen, daß diese Banden auch voh dem festen Zustand emittiert werden können. Die verschiedenen Möglichkeiten für die Entstehung dieser Banden sind in den erwähnten theoretischen Arbeiten (29) (30) diskutiert worden. Für die Frage, ob ein Leuchtvorgang dem festen oder gasförmigen Zustand entspricht, spielt die Untersuchung über die Größenordnung der Abklingungszeiten eine große Rolle. Könnte man zeigen, daß für diese Banden beim festen System die Abklingungszeit wesentlich größer als bei dem gasförmigen ist, so wäre damit bewiesen, daß die betreffenden Banden auch von dem kristallinen System emittiert werden können. Das würde bedeuten, daß die Einlagerung der Moleküle im Kristallgerüste die Elektronen und Schwingterme nur wenig beeinflussen würde.

Dieser Schluß läßt sich nicht ohne weiteres umkehren; man kann nicht sagen, daß ein Leuchtvorgang mit einer Abklingungszeit von derselben

Größenordnung, wie man sie für gasförmige Lichtquellen findet, nicht dem kristallinen Zustand entsprechen könnte.

Einige der Untersuchungen, die wir hier beschreiben werden, haben gerade den Zweck, für solche Banden, die mit den Gasbanden annähernd übereinstimmen, eine mögliche Vergrößerung der Abklingungszeiten des festen Zustandes nachzuweisen.

In der theoretischen Bearbeitung (29) (30) sind wir zu der Auffassung gelangt, daß einige der Bandenserien, welche dem festen Zustand angehören, wahrscheinlich dem festen NO zuzuschreiben sind. Das Vorhandensein von NO wäre in den betrachteten Fällen auf geringe Verunreinigungen mit Sauerstoff (Luft) zurückzuführen.

Es wäre deshalb von Interesse, das Leuchten des festen NO in reiner Form und in Edelgasgemischen zu untersuchen. In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung (31), wo besonders die in Oslo ausgeführten Anregungsversuche bei tiefen Temperaturen beschrieben sind, habe ich auch die Ergebnisse einiger Versuche über das Leuchten des festen NO mitgeteilt.

Im Spektrum des sehr schwachen Leuchtens von festem NO entdeckten wir ein neues Seriensystem, das wir mit bekannten Spektralserien nicht haben identifizieren können. Die gefundenen Linien lassen sich durch die Formel

$$\nu = 30320 + 1953\, n_1 - 19\, n_1^2 - 1686\, n_2 + 20\, n_2^2 \qquad (1)$$

ausdrücken. Versuche in dieser Richtung sind fortgesetzt und einige Ergebnisse sollen hier mitgeteilt werden.

In der veröffentlichten theoretischen Bearbeitung (29) (30) wurde gezeigt, daß eine bedeutende Anzahl anscheinend verschiedener Bandenserien wahrscheinlich dem ε-System nahe verwandt ist, und dies Bandensystem ist deshalb als die vollkommenste Entwicklung einer Reihe von Leuchtvorgängen, welche zusammen die sogenannte ε-Familie bilden, anzusehen. Unter den Leuchtvorgängen, welche sich im verfestigten Gase abspielen, nimmt das ε-System demnach einen besonders zentralen Platz ein, und das Studium und die Klarlegung dieses Bandensystems gehört deshalb zu unseren wichtigsten Aufgaben.

Wie aus den früheren Arbeiten bekannt, haben wir zuerst nur solche Linien des ε-Systems beobachtet, für welche bei dem Elektronensprung eine Verminderung der Schwingungsquantanzahl (n) *nicht* stattfindet, oder es galt für die beobachteten Linien die Auswahlregel $n_2 \geqq n_1$, wenn n_1 und n_2 sich auf den Anfangs- bzw. Endzustand beziehen.

Die Anwendung der Franck-Condonschen Theorie auf die Intensitätsverteilung der Bandenlinien (29) (30) ließ vermuten, daß die Auswahlregel dadurch zustande kommt, daß Linien, für welche n_1 annähernd gleich n_2 ist, einen Bereich minimaler Intensität angeben würden, und daß die stärkeren Linien, für welche $n_2 < n_1$ ist, zu weit im Ultraviolett liegen, um mit den verwendeten Hilfsmitteln entdeckt werden zu können.

Wir haben deshalb versucht, die Spektralaufnahmen weiter in das kurzwellige Gebiet auszudehnen. Für diesen Zweck haben wir zuerst versucht, unter Verwendung eines Quarzspektrographen die photographischen Platten für kurze Wellen zu sensibilisieren, dann haben wir einen Flußspatspektrographen erhalten und, wie aus der späteren Beschreibung hervorgeht, mit gutem Erfolg verwendet.

§ 2. Versuche über die Abklingung des Leuchtens. Leuchtvorgänge, welche langsam abklingen, lassen sich leicht im Nachleuchten beobachten, und wir haben schon eine Reihe von „Spektren des Nachleuchtens" mit Hilfe eines für diesen Zweck konstruierten Phosphoroskops aufgenommen und beschrieben.

Für die genaue Beschreibung des Phosphoroskops und der sonstigen Versuchsanordnung muß ich auf die schon veröffentlichten Arbeiten hinweisen (10) (11).

Bei diesen Versuchen wurde das Induktorium als Lichtquelle verwendet und das Phosphoroskop mit den rotierenden Sektoren und Kontaktsystemen wurde in den Primärkreis des Induktoriums eingeschaltet.

Wie in früheren Arbeiten (1) (6) (31) erwähnt, treten in dem durch Kathodenstrahlen erregten Leuchten des festen Stickstoffs die positiven und negativen Stickstoffbanden unter gewissen Bedingungen mit erheblicher Stärke auf.

Die Intensität dieser Banden ist sehr stark von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen abhängig. Diese Abhängigkeit ist ausführlich in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit (31) behandelt.

Steigt die Strahlgeschwindigkeit von Null ab, so wächst die Stärke der erwähnten Banden bis zu einem Maximum bei einigen hundert Volt, wonach sie mit zunehmender Spannung wieder abnimmt.

Um die positiven und negativen Stickstoffbanden möglichst stark anzuregen, haben wir die Strahlen unter Verwendung von Wehneltkathode und Gleichstrom von mäßiger Spannung erzeugt. Für die Untersuchung von möglichem Nachleuchten mußte unter diesen Umständen das Phosphoroskop in den Entladungskreis eingeschaltet werden und möglichst schnell rotieren. Es zeigte sich aber, daß das Phosphoroskop unter diesen

Umständen ein zu geringes Isolationsvermögen hatte, so daß die Entladung nicht immer im richtigen Augenblick erlosch.

Wir waren deshalb gezwungen, das Phosphoroskop umzubauen. Die neue Form des Phosphoroskops ist in Fig. 1 gezeigt. An der rotierenden Achse sind sowohl die Sektoren 1, 2 und 1′, 2′ als auch die zylinderförmige Ebonitscheibe 6 befestigt. Der äußere Rand der Ebonitscheibe trägt die Kontaktfedern 5, 5′, die durch das Messungsband 7 metallisch verbunden sind. Die Leitungen des Stromkreises sind durch zwei feststehende Kontakte 4, 4′ mit dem Ebonitstab verbunden. Der Apparat ist auf einem Holzstativ angeordnet und wird mit einem am Stativ befestigten Motor getrieben. Die gegenseitige Lage von Phosphoroskop undLichtquelle bei den Versuchen ist in der Figur angedeutet.

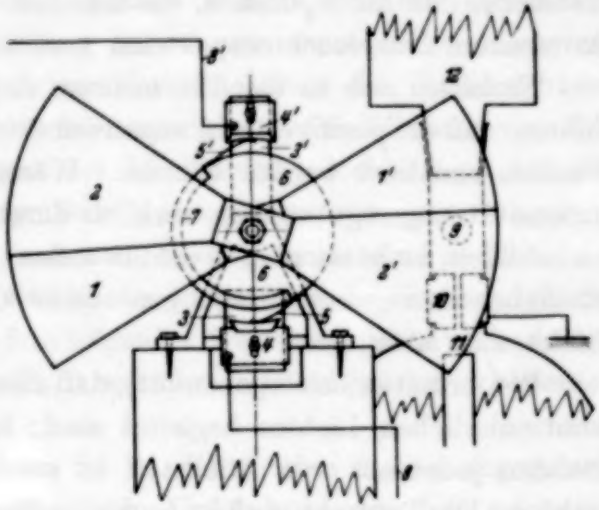


Fig. 1.

Das Leuchten wird durch das Fenster 9 beobachtet. 12 ist der Kryostat, 11 die Wehneltkathode, 10 die durchbohrte Anode.

Nachdem wir uns mit Hilfe von schnell abklingenden Lichtquellen überzeugt hatten, daß das Phosphoroskop tadellos funktionierte, wurde folgender Versuch gemacht:

Fester Stickstoff, mit flüssigem Wasserstoff gekühlt, wurde mit Kathodenstrahlen von 600 Volt angeregt. Mit einem lichtstarken Quarzspektrographen wurde zuerst unter Stillhalten des Phosphoroskops das Spektrum des direkt angeregten Leuchtens aufgenommen. Expositionszeit 1 Stunde.

Unter Beibehaltung der Entladungsbedingungen wurde das Phosphoroskop in Tätigkeit gesetzt und das möglicherweise vorhandene Nachleuchten wurde $5^1/_2$ Stunden exponiert. Die Unterbrechungszahl des Phosphoroskops betrug etwa 500/Minute. Die Ergebnisse sind in den beiden Spektrogrammen 1a und 1b der Fig. 2 angegeben.

1a gibt das Spektrum des direkt angeregten Leuchtens. Wie man sieht, ist die N_1-Bande sehr stark, die N_2-Bande dagegen äußerst schwach. Das Spektrogramm zeigt weiter die positiven Stickstoffbanden sehr stark und außerdem tritt ein starkes kontinuierliches Leuchten auf. Das Spektro-

gramm des Nachleuchtens zeigt die N_2-Linie mit ungefähr derselben Stärke wie im Spektrum des direkten Leuchtens, ein Paar schwache Linien der ξ-Serie, aber *sonst nichts*.

Die positiven Stickstoffbanden klingen demnach so schnell ab, daß sie mit unseren Hilfsmitteln im Nachleuchten nicht nachweisbar sind. Die Versuche haben also kein Argument zugunsten der Auffassung gegeben, daß die positiven Stickstoffbanden von dem festen Zustand emittiert werden können.

Umgekehrt kann man aus dem Fehlen der positiven Banden im Spektrum des Nachleuchtens nicht schließen, daß diese Banden nicht von dem festen Zustand emittiert werden können. Dies folgt ohne weiteres aus der Tatsache, daß die N_1-Bande, die dem festen Zustand angehört, auch nicht in unserem Nachleuchtenspektrum vorkommt.

Es lassen sich in der Tat mehrere Argumente für die Auffassung anführen, daß die positiven und negativen Stickstoffbanden auch als kristalline Banden emittiert werden können. Wären diese Banden, die mit großer Intensität angeregt werden, wirklich durch eine momentane Verdampfung zu erklären, so hätte man erwarten sollen, daß alle verfestigten Gase unter ähnlichen Anregungsbedingungen starke Gasbanden geben würden. Das findet man aber nicht.

Weiter hat es sich ergeben (31), daß die einzelnen Banden von Schwänzen kontinuierlichen Lichtes begleitet sind; hieraus folgt, daß die positiven Banden jedenfalls von Stickstoff in stark kondensierter Form emittiert werden. Die Tatsache, daß keine der im Nachleuchten beobachteten Banden mit bekannten Gasbanden übereinstimmt, spricht andererseits zugunsten der Auffassung, daß die positiven und negativen Stickstoffbanden, die von der angeregten Kristalloberfläche ausgehen, dem gasförmigen Zustand angehören. Wie früher erwähnt (29) (30), wäre in dem Falle anzunehmen, daß die molekularen Elemente durch die Kathodenstrahlen aus dem Kristallverbande losgelöst werden (momentane Verdampfung), um dann zur Emission von Gasbanden angeregt zu werden.

§ 3. Einige Versuche mit festem Stickoxyd. Zuerst wurde möglichst rein hergestelltes NO-Gas[1]) durch Kühlen mit flüssigem Wasserstoff kondensiert und mit Kathodenstrahlen von 6000 Volt angeregt. Das angeregte Leuchten war äußerst schwach und im Spektroskop war nur ein schwaches kontinuierliches Spektrum beobachtbar. Mit dem lichtstarken Quarzspektrographen und Barnet Super Speed-Platten wurde 12 Stunden exponiert. Auf der Platte war aber nichts zu beobachten. Möglicherweise werden

[1]) Die Herstellung ist in einer früheren Abhandlung (31) beschrieben.

wir stärkeres Leuchten und positive Ergebnisse unter anderen Erregungsbedingungen bekommen. Vorläufig haben wir die Versuche mit reinem NO zur Seite gestellt. Unmittelbar nachdem die Exposition bei reinem festem NO beendet war, wurde möglichst reines Argon mit etwa 1% NO vermischt und die Mischung auf der kalten Fläche kondensiert. Anregung mit 6000 Volt-Kathodenstrahlen ergab nun ein intensives Leuchten.

Zuerst wurde mit dem Quarzspektrographen und Barnet Super Speed-Platten das direkt angeregte Leuchten aufgenommen (Spektrogramm 2a der Fig. 2). Dann wurde das Phosphoroskop in Tätigkeit (mit etwa 200 Unterbrechungen in der Minute) gesetzt und eine Aufnahme des Nachleuchtens gemacht (Spektrogramm 2b der Fig. 2). Die Spektrogramme zeigten das etwas überraschende Ergebnis, daß geringe Mengen von NO als Zusatz zu Argon ungefähr dieselbe Wirkung haben, wie wenn reiner Stickstoff hinzugefügt wäre. Wie besonders aus dem Spektrum des Nachleuchtens hervorgeht, ist das ε-System sehr schön entwickelt. Die Wirkung von NO unterscheidet sich von derjenigen des Stickstoffs jedoch darin, daß *im ersten Falle die α-Serie mit viel größerer Intensität auftritt.*

Beide Platten wurden ausgemessen; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die relative Stärke der Linien, wie sie direkt geschätzt wird, ist durch die Zahlen 1 bis 5 in folgender Weise angegeben: 1 bedeutet sehr schwach, 2 bedeutet schwach, 3 bedeutet mittlere Stärke, 4 bedeutet stark, 5 bedeutet sehr stark.

Die Interpretation der Linien ist in der dritten Spalte angegeben. Wir sehen, daß nahezu alle beobachteten Linien entweder dem ε-System oder der α-Serie gehören.

Die stärkeren α-Linien sind als stark oder eben als sehr stark bezeichnet. Bei Zusatz gleicher Mengen von N_2 sind die α-Linien immer sehr schwach im Vergleich mit den naheliegenden starken ε-Linien.

Dieser Befund ist in bestem Einklang mit der in früheren Abhandlungen (29) (30) gegebenen Deutung der α-Serie, indem wir durch Studium der Termgrößen zu der Auffassung gelangten, daß diese Serie dem festen NO zuzuschreiben ist. Merkwürdigerweise ist die α-Serie in Emission des reinen festen NO nicht zu beobachten. Erst wenn Kristallkörnchen von NO in festem Argon suspendiert werden, können sie durch Kathodenstrahlen zum lebhaften Leuchten angeregt werden. Das Auftreten des ε-Systems zeigt, daß in dem suspendierten Zustand die NO-Moleküle durch die Wirkung der Strahlen teilweise dissoziiert werden. Die Bildung von N_2 zeigt sich auch dadurch, daß im Spektrum des direkten Leuchtens die N_1-Bande mit großer Stärke auftritt.

Tabelle 1. Argon + 1% NO. 6000 Volt, ½ mA.

Direktes Licht Exp. 2 h 45 m		Nachleuchten Exp. 3 h 30 m		Deutung	Direktes Licht Exp. 2 h 45 m		Nachleuchten Exp. 3 h 30 m		Deutung
5568,1	5	5554,0	2	N_1	3147,0	5	3145,5	3	η_8
		5363,5	1	ε (2, 16)?	3142,3	4	3142,2	4	
5283,7	3			N_2?	3138,0	2	3137,3	3	ε (3, 10)
		5192,4?	1				3117,4	d 2	
5102,6	3				3083,4	3	3082,5	2	α_4
5011,2	1						**3075,3**	1	εd (2, 9)
		4898,2	2				3071,1	2	ε (2, 9)
4886,2	4	4860,1	3	α_{11}	3047,0	5			
4774,9	4	4779,0	3		3011,2	4	3010,7	3	εd (1, 8)
4669,9	2	4659,0	3	ε (4, 16)	3007,4	4	3007,0	4	ε (1, 8)
		4605,5	d 2	η_{13}	2959,4	4	2959,2	4	ε (6, 11)
		4543,9	3	ε (3, 15)	2950,7	4	2950,5	3	η_7
4528,4	5	4507,2	4	α_{10}	2946,2	4	2945,8	4	
4477,6	5				2920,6	d 2	2923,6	d 2	α_3
		4432,7	3	ε (2, 14)	2896,6	4	**2898,2**	2	εd (5, 10)
		4385,8	3	ε (5, 16)			2894,6	3	ε (5, 10)
		4329,6	2	ε (1, 13)	2886,8	4	**2888,2**	2	εd (2, 8)
4287,1	2	4281,6	3	ε (4, 15)			2885,4	3	ε (2, 8)
4219,9	5	4198,0	5	α_9			2833,3	1	ε (4, 9)
		4180,1	4	ε (3, 14)	2826,8	d 3	2829,6	1	εd (1, 7)
		4155,1	2	ε (6, 16)			2826,0	3	ε (1, 7)
4090,4	3	4081,4	4	ε (2, 13)	2821,3	2			
4047,5	3				2774,0	5	2773,3	4	η_6 α_2
3984,6	4	3987,9	3	ε (1, 12)?	2770,6	5	2769,5	5	
		3957,1	2	ε (4, 14)	2758,4	3	2757,2	1	
3931,5	4	3923,3	5	α_8			2753,2	1	
3907,8	2	3899,1	3	η_{11}			2735,6	1	εd (5, 9)
3868,4	2	3866,2	3	ε (3, 13)	2731,3	d 1	2731,4	3	ε (5, 9)
3856,4	4	3852,1	4	ε (6, 15)			2721,9	3	εd (2, 7)
3805,1	3				2719,2	3	2717,9	4	ε (2, 7)
3784,0	3	3778,1	4	ε (2, 12)	2697,1	d 2			$\varkappa$?
3762,6	4	3761,6	2	ε (5, 14)			2678,1	2	εd (4, 8)
		3725,9	d 2		2675,4	2	2674,5	3	ε (4, 8)
3700,4	d 3	3694,5	4	ε (1, 11)	2638,9	3	2638,1	4	ε (6, 9) α_1
3684,2	4	3678,0	4	ε (4, 13) α_7	2631,1	d 2			
3666,5	2				2615,7	4	2615,2	5	η_5
3624,6	d 3	3619,7	3	η_{10}	2612,5	4	2611,7	5	
		3614,4	4				2599,8	1	
3591,0	4	3587,1	4	ε (3, 12)	**2583,1**	d 2			ε (5, 8)
3569,5	3						2570,9	2	εd (2, 6)
3515,5	4	3512,9	4	ε (2, 11)	2569,2	d 3	2567,9	3	ε (2, 6)
3508,9	3	3506,2	3	ε (5, 13)	**2535,6**	2	**2533,6**	2	εd (4, 7)
3464,1	4	3459,2	4	α_6	2531,8	2	2530,9	3	ε (4, 7)
3440,5	4	3436,7	4	ε (1, 10)	2521,7	2	2520,3	2	εd (1, 5)
3429,4	2	3426,6	3	ε (4, 12)	2518,4	2	2517,5	3	ε (1, 5)
3391,2	4				2512,4	1			α_0?
3371,2	4	3368,2	4	η_9	2500,9	3	2499,8	3	ε (6, 8)
3365,7	4	3364,4	5				2480,5	1	ε (3, 6)
		3329,3	1		2472,7	4	2472,0	3	η_4
3280,7	3	3282,5	2	εd (2, 10)	2469,6	4	2468,9	5	
		3278,5	4	ε (2, 10)			2459,3?	1	
3263,8	3	3261,9	3	α_5			2451,5	2	εd (5, 7)
3210,7	5	3208,2	4	ε (1, 9)					

Direktes Licht Exp. 2h 45m		Nachleuchten Exp. 3h 30m		Deutung	Direktes Licht Exp. 2h 45m		Nachleuchten Exp. 3h 30m		Deutung
2449,7	2	2448,9	3	ε (5, 7)	2300,8	max d			×
		2434,2	1	ε d (2, 5)			**2283,0**	1	ε d (4, 5)
2432,2	d 2	2431,6	2	ε (2, 5)	**2281,8**	d 2	**2280,5**	2	ε (4, 5)
2415,2	max d			×			**2265,6**	d 2	ε d (1, 3)
2388,2	3	2386,8	3	ε d (1, 4)	2264,8	d 2	2263,8	3	ε (1, 3)
2385,5	3	2384,4	4	ε (1, 4)	**2259,3**	d 2	**2258,1**	3	ε (6, 6)
2375,8	d 2	**2374,3**	1	ε (6, 7)			**2237,6**	1	ε (3, 4)
		2355,2	2	ε d (3, 5)	2224,5	d 1	2221,9	d 2	η_2
2353,6	2	2352,5	3	ε (3, 5)			2194,3	1	ε (2, 3)
2342,8	3	2342,2	3	η_3	2191,5	max d		1	×
2340,3	3	2339,7	4				**2171,8**	1	ε (4, 4)
2327,4	d 1	2326,0	2	ε (5, 6)	**2155,0**	d 1	**2154,0**	1	ε (6, 5)?
		2308,1	1	ε (2, 4)					ε (1, 2)?

Es bilden sich die für die Emission des ε-Systems notwendigen Körnchen von kristallinem α-Stickstoff. Die Spektren haben auch dadurch ein besonderes Interesse, daß sie eine Reihe neuer Linien des ε-Systems zeigen. Die neuen Linien — im ganzen 16 — sind in der Tabelle fett gedruckt.

Wie wir sehen werden, führten die weiteren Untersuchungen über das ε-System zu der Annahme eines neuen, unteren Schwingungsniveaus für den Endzustand, und dementsprechend sind die Schwingungsquantenzahlen (n_2) um 1 vergrößert. Bei der Bezeichnung der ε-Linien in Tabelle 1 und den folgenden Tabellen ist die neue Zählung des unteren Schwingungsniveaus verwendet.

§ 4. Untersuchungen im Gebiet sehr kurzer Wellen. Bei den in Oslo früher gemachten Aufnahmen im Ultraviolett war das Spektrum auch deswegen begrenzt, weil die kürzesten Wellen, die mit der Quarzoptik beobachtbar sind, außerhalb der Platte fielen.

Aus diesem Grunde wurde der Spektrograph umgebaut, indem das eine der beiden Cornuschen Prismen entfernt wurde. Hierdurch wurde die Dispersion verringert, aber die Lichtstärke erheblich vergrößert.

Für unseren Zweck war es weiter notwendig, Platten zu verwenden, die für sehr kurze Wellen sensibilisiert waren. Wir versuchten zuerst eine Schumannplatte von Hilger. Sie gab aber sehr viel Schleier. Wir sind dann dazu übergegangen, die Barnettplatten mit Vaseline zu sensibilisieren und hatten damit guten Erfolg; diese Platten sind bei den im folgenden beschriebenen Spektralaufnahmen verwendet. Wie in der Einleitung erwähnt wurde, interessierte uns in erster Linie der kurzwellige Teil des ε-Systems und dementsprechend untersuchten wir das Leuchten von festem Argon mit Zusatz kleiner Mengen von Stickstoff.

Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen wurden am 19. Juni 1931 mit einer festen Mischung von Argon + 1,3% N_2 gemacht. Zuerst wurde mit Kathodenstrahlen von 3300 Volt angeregt, und es wurde 6,5 Stunden exponiert (Nr. 3 der Fig. 2). Dann wurde die Spannung bis auf 6000 Volt

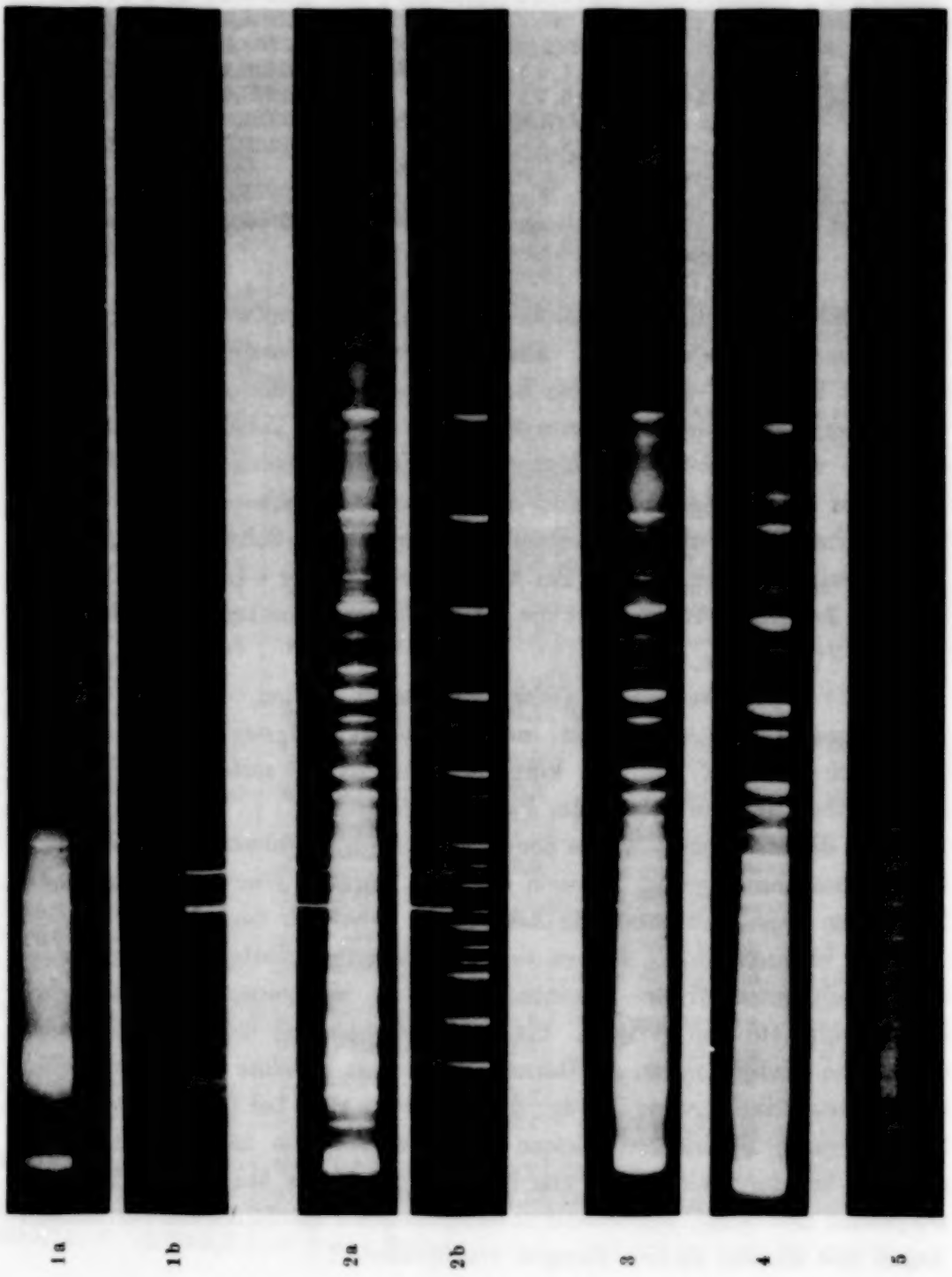


Fig. 2.

erhöht und 8,5 Stunden exponiert (Spektrogramm Nr. 4 der Fig. 2). Da der langwellige Teil als wohlbekannt anzusehen ist, haben wir nur den kurzwelligen Teil des einen Spektrums (Nr. 3) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wir fanden in der Tat sechs oder sieben neue Linien, die in der Tabelle fettgedruckt sind.

Tabelle 2.

Argon + 1,3% N_2. 3300 Volt, $^1/_8$ mA. Exp. 6,5 Stunden. *Vaselinsensibilisierte Platten.*

λ	J	Deutung	λ	J	Deutung
2732,2	*d* 2	ε (5, 9)	2385,6	3	ε (1, 4)
2719,2	3	ε (2, 7)	2379,3	1	
2679,0	1?	ε *d* (4, 8)	**2374,6**	1	ε (6, 7)
2675,4	2	ε (4, 8)	2353,6	2	ε (3, 5)
2669,1	*d* 1		2343,3	3	η_3
2639,0	3	ε (6, 9) α_1	2340,6	2	
2615,6	*d* 5	η_5	2327,4	1	ε (5, 6)
2612,8	2		2302,1	*d* max	×
2574,7	*d* max	×	**2281,8**	1	ε (4, 5)
2568,9	3	ε (2, 6)	**2267,5**	2	ε *d* (1, 3)
2536,1	2	ε *d* (4. 7) Hg?	2265,1	1	ε (1, 3)
2532,0	2	ε (4, 7)	**2260,0**	2	ε (6, 6)
2522,1	*d* 2	ε (1, 5)?	2252,5	1?	
2500,6	3	ε (6, 8)	**2226,2**	*d* 2	η_2
2472,8	4	η_4	2224,6	1	
2469,8	3		2195,8	*d* max	×
2455,7	1		2179,4	1	
2449,5	2	ε (5, 7)	**2173,1**	1	ε (4, 4)
2446,2	1		2157,3	*d* 2	
2432,7	2	ε (2, 5)	2097,8	*d* max	×
2417,2	*d* max	×	2089,2	Kante	
2388,2	3	ε *d* (1, 4)			

Um möglicherweise existierende noch kürzerwellige Linien zu entdecken, habe ich einen kleinen Flußspatvakuumspektrographen, der von G. Cario und H. D. Schmidt-Ott[1]) konstruiert und beschrieben ist, verwendet.

Erklärung zu Fig. 2.

Nr.	Festes System		Spannung	Exp.-Zeit Stunden
1 a.	Reiner Stickstoff	Direktes Licht	600	1
1 b.		Nachleuchten	600	$5^1/_2$
2 a.	Argon + etwa 1% NO	Direktes Licht	6000	$2^3/_4$
2 b.		Nachleuchten	6000	$3^1/_2$
3.	Argon + 1,3% N_2	Direktes Licht	3300	$6^1/_2$
4.		" "	6000	$8^1/_2$
5.	Argon + 1% N_2	" "	6000	8

Nr. 1 bis 4 Quarzspektrograph mit einem Prisma. Vergleichsspektrum, Cd-Funke.
Nr. 5 Flußspatvakuumspektrograph, Vergleichsspektrum, Al-Funke.
Platte: Barnet Super Speed Ortho. Nr. 3, 4, 5 mit Vaselin sensibilisiert.

[1]) G. Cario u. H. D. Schmidt-Ott, ZS. f. Phys. **69**, 719, 1931.

Der von mir benutzte Apparat ist vom Werkstättenvorsteher Schrader am Physikalischen Institut der Universität in Göttingen gebaut worden.

Im Vergleich mit dem früher verwendeten Spektrographen ist der Flußspatspektrograph äußerst lichtschwach. Glücklicherweise ist die Stärke der Lichtquelle unter den vorhandenen Versuchsbedingungen recht bedeutend, so daß es aussichtsvoll erschien, mit diesem Instrument in der zur Verfügung stehenden Zeit brauchbare Aufnahmen zu bekommen.

Der Versuch wurde am 23. September 1931 mit Argon + 1% N_2 und Kathodenstrahlen von 6000 Volt ausgeführt.

Nach achtstündiger Exposition bekamen wir ein sehr linienreiches Spektrum, das sich sehr weit ins Ultraviolett erstreckte (Nr. 5 der Fig. 2). Da der langwellige Teil als bekannt anzusehen ist, wurden nur Linien mit Wellenlängen kleiner als 2340 Å gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wir sehen, daß das Spektrum sich ins Ultraviolett bis etwa 1600 Å erstreckt und daß es eine große Anzahl neuer Linien im kurzwelligen Teil enthält.

Tabelle 3.

Flußspatspektrograph. Argon + 1% N_2. 6000 Volt, $^1/_2$ mA. *Vaselinsensibilisierte Platten. Exp.* 8 Stunden.

λ_{beob}	J	Deutung	λ_z (ber.)	$\lambda_{beob.}$	J	Deutung	λ_z (ber.)
2341,3	5	η_3	2339,4	1977,8	2	ε (4, 2)	1976,3
2331,3	d 2			1969,6	d 1		
2325,0	1	ε (5, 6)	2326,5	1964,8	4	ε (6, 3)	1963,8
2320,8	1			1943,7	2		
2307,1	d 3	ε (2, 4)	2307,1	1941,9	3	ε (3, 1)	1939,6
2292,8	d 3	$\varkappa$?		1928,0	d 1	ε (5, 2)	1926,1
2284,6	1?	ε d (4, 5)		1907,1	3	ε (2, 0)	1904,1
2279,8	1	ε (4, 5)	2280,4	1892,5	3	ε (4, 1)	1890,1
2265,5	4	ε (1, 3)	2263,3	1868,1	d 2		
2258,0	3	ε (6, 6)	2258,8	1857,9	d 2	ε (3, 0)	1855,4
2224,6	4	η_2	2221,0	1846,7	d 2	ε (5, 1)	1844,1
2194,2	4	ε (2, 3)	2193,4	1836,2	d 1		
2186,0	d 3	$\varkappa$?		1815,5	1		
2170,9	2	ε (4, 4)	2170,6	1812,2	d 2	ε (4, 0)	1810,1
2154,8	4	ε (1,2) — ε (6,5)	2152,3—52,3	1809,3	1?		
2129,9	d 1	ε (3, 3)	2129,0	1805,3	2	ε d (6, 1)	
2116,4	3	η_1	2112,7	1803,3	4	ε (6, 1)	1801,3
2090,0	4	ε (2, 2)	2088,9	1797,2	d 2		
2067,5	1	ε (4, 3)	2069,5	1786,1	d 1		
2053,9	3	ε (1,1) — ε (6, 4)	2050,3—54,2	1770,3	d 1	ε (5, 0)	1767,9
2032,1	3	ε (3, 2)	2030,5	1749,4	1?		
2015,8	2	η_0 — ε (5, 3)	2013,3—14,5	1730,4	4	ε (6, 0)	1728,4
2006,3	2			1717,8	1		
1994,6	4	ε (2, 1)	1992,9	1666,8	2		
1990,9	1			1607,3	1		
1984,9	d 1						

Die meisten neuen Linien gehören dem ε-System an und *wir finden eine Anzahl, welche der früher gefundenen Auswahlregel* $n_2 \gtrless n_1$ *widerspricht*. Die Vermutung, die ich auf Grundlage der Franck-Condonschen Theorie der Intensitätsverteilung im ε-System ausgesprochen habe, hat sich also bestätigt.

Um die Richtigkeit unserer Deutung beurteilen zu können, sind in der letzten Spalte die aus der früher (29) (30) aufgestellten Serienformel des ε-Systems berechneten Wellenlängen angegeben.

§ 5. Das ε-System nach den letzten Untersuchungen. Unter den neuen Linien des ε-Systems finden wir auch einige (im ganzen 6), welche einem Wert $n_2 = -1$ nach der alten Formel entsprechen. Dagegen finden wir keine Linien, welche $n_2 = -2$ entsprechen, obwohl eine Anzahl solcher Linien im Bereich unseres Spektrums liegen würde. Wir dürfen hieraus schließen, daß den Linien, für welche $n_2 = -1$ ist, *Übergänge zu dem wahren oszillatorischen 0-Niveau des Endzustandes entsprechen.*

Dies bedeutet, daß in der früheren Termdarstellung die Schwingungsquantenzahlen (n_2) des Endzustandes um 1 zu erhöhen sind. Die Quantenzahlen (n_1) des Anfangszustandes dagegen bleiben unverändert.

Diese Änderung führt zu der folgenden Formel für das ε-System:

$$\left.\begin{aligned} \nu &= a + T'(n_1) - T''(n_2) \\ T''(n_2) &= 2353{,}1\, n_2 - 14{,}898\, n_2^2 \\ T'(n_1) &= 1453{,}1\, n_1 - 14{,}866\, n_1^2 \\ a_{\mathrm{I}} &= 49670\ \mathrm{cm}^{-1} \\ a_{\mathrm{II}} &= a_{\mathrm{I}} - 45{,}4 \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Diese Formel gilt für das in Argon-Stickstoffmischungen beobachtete Dublettsystem. a_1 entspricht den Hauptlinien.

Die bis jetzt beobachteten Linien des ε-Systems in Ar-N_2-Mischungen sind in Tabelle 4 und in dem Niveauschema Fig. 3 gegeben.

Wie aus der Formel (2) hervorgeht, hat die Senkung des oszillatorischen Grundniveaus eine entsprechende Erhöhung der Elektronenenergie zur Folge. Aus den Koeffizienten der Formel (2) findet man nach Formel (4c) meiner früheren Abhandlung (29) über die Deutung der Bandenspektren verfestigter Gase den folgenden Wert für die fundamentale „Elektronenfrequenz" ν_e $\quad \nu_e = 50120\ \mathrm{cm}^{-1}$ oder 6,19 e-Volt.

Die Dissoziationsenergie, welche dem Endzustand entspricht, wird gemäß Gleichung (7) der früheren Abhandlungen (29) etwas abgeändert. Man findet jetzt:

$$D = 11{,}46\ \text{Volt}.$$

Der früher gefundene Wert war 11,17 Volt.

Tabelle 4.

Das ε-System.

n_2 \ n_1	0	1	2	3	4	5	6
0	2015,8*	—	1907,1	1857,9	1812,2	1770,3	1730,4
1	—	—	—	—	—	—	1805,3
	2111,8*	2053,9*	1994,6	1941,9	1892,5	1846,7	1803,3
2	2226,2	—	—	—	—	—	—
	2223,6	2154,6*	2090,0	2032,1	1977,8	1928,0	—
3	2343,0	2267,5	—	—	—	—	—
	2340,2	2265,1	2194,2	2129,9	2067,5	(2015,8)*	1964,8
4	2472,8	2388,0	—	—	—	—	—
	2469,2	2385,5	2307,6	2237,6	2171,9	(2111,8)*	(2053,9)*
5	2616,1*	2521,7	2434,2	2355,2	2283,0	—	—
	2612,5	2518,3	2432,2	2353,2	2281,0	—	(2154,6)*
6	2774,8*	—	2571,7	—	—	—	—
	2770,4	—	2568,7	2480,5	—	2326,4	2258,0
7	2952,3	2832,6	2722,9	—	2534,6	2451,8	—
	2947,0*	2827,3	2719,2	(2616,1)*	2531,5	2449,7	2374,9
8	3148,8*	3012,0*	2888,2	—	2679,6	—	—
	3144,0	3008,3	2885,5	(2774,8)*	2675,7	2583,1	2501,3
9	3371,9	3217,2	3075,3	—	—	2736,6	2641,2
	3366,8	3211,3*	3071,1	(2947,0)*	2833,3	2732,5	2639,3
10	3627,0	3446,8	3285,4	—	—	2898,2	—
	3619,7	3440,3	3281,8*	3137,7	(3012,0)*	2895,9	—
11	3917,9	3709,7	3522,5	—	—	—	—
	3908,4	3701,0	3517,8	—	(3211,3)*	—	2961,5
12	4247,3	4001,56	3789,8	3600,5	—	—	—
	4238,69	3995,65	3784,9	3594,0*	3431,3	(3281,8)*	(3148,8)*
13	4639,20	4345,34	4096,04	—	—	—	—
	4631,73	4339,02	4089,99	3873,0	(3681,1*$_{a_7}$)	3510,6	—
14	—	4747,22	4451,56	4195,26	3970,87	—	—
	5096,01	4740,95	4444,35	4188,05	3963,72	3770,0	(3594,0)*
15	—	—	4868,38	4562,55	4298,76	—	—
	(5647,1)?	—	4860,03	4554,63	4290,85	4062,12	3860,8
16	—	—	—	4993,99	4678,93	4407,48	4168,87
	—	—	5355,3	4984,47	4669,79	4398,56	4161,94
17	—	—	—	5513,92	5125,51	4801,01	—
	—	—	(5956,0)?	5501,06	5115,47	4791,28	4511,71
18	—	—	—	—	—	5263,09	4928,35
	—	—	—	—	5645,78	5253,11	4318,39
19	—	—	—	—	—	—	5406,55
	—	—	—	—	(6293)?	5802,12	5397,74
20	—	—	—	—	—	—	5970,13
21	—	—	—	—	—	—	(6668,1)?

* bedeutet annähernd zusammenfallende Linien.

( )* bedeutet die wahrscheinlich schwächere Komponente der beiden zusammenfallenden Linien.

Betrachten wir die früher (29) (30) angegebene Deutung des ε-Systems, so finden wir, daß die neuen Termkoeffizienten und der neue D-Wert im Vergleich mit den früheren eine noch viel bessere Übereinstimmung mit denjenigen Werten geben, welche auf Grundlage unserer Auffassung zu erwarten wären.

Die Voraussetzung der gegebenen Deutung war, daß der Endzustand des ε-Systems den normalen Zustand des Stickstoffmoleküls im Gittergerüst repräsentierte. Diese Annahme gründet sich darauf, daß der $T''(n_2)$-Term mit dem Grundterm der ultravioletten Serie des gasförmigen Stickstoffs sehr nahe übereinstimmt. Der Schwingungsterm des Endzustandes der ultravioletten Gasbanden ist:

$$2345{,}1\, n_2 - 14{,}4\, n_2^2. \qquad (3)$$

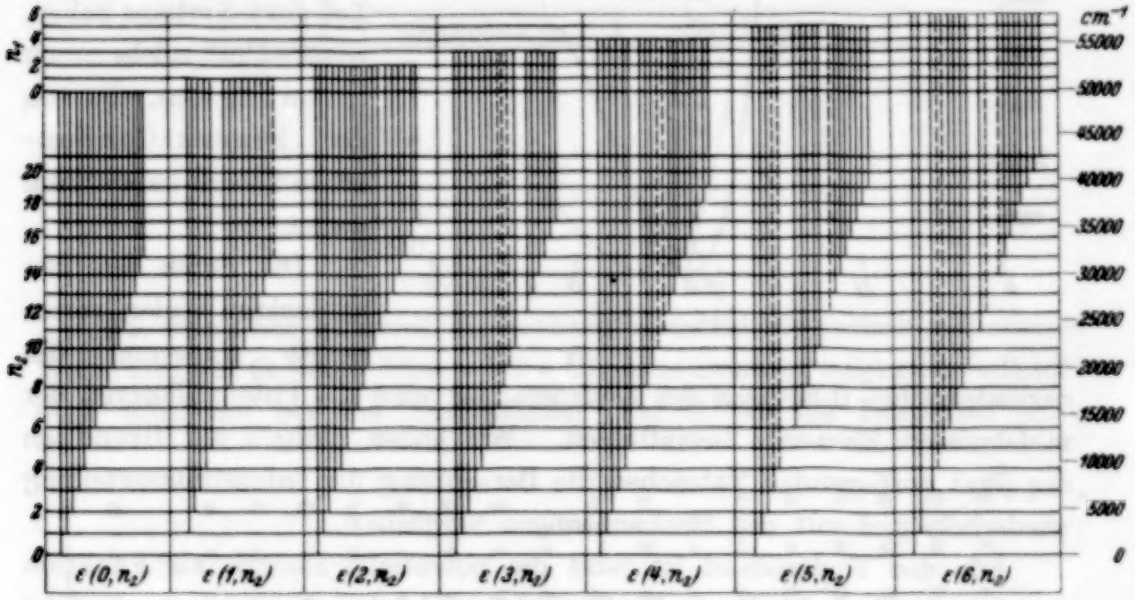


Fig. 3.

Für die entsprechende Dissoziationsenergie ergibt sich $D = 11{,}5$ Volt. Wir sehen, daß sowohl der Grundterm als auch die Dissoziationsenergie des Endzustandes mit den entsprechenden Größen des Endzustandes des ε-Systems beinahe identisch sind.

Da das ε-System dem festen Zustand angehört, ist eine vollständige Identität nicht zu erwarten. In bezug auf Anfangszustand aber sind die ultravioletten Gasbanden und diejenigen des ε-Systems durchaus verschieden.

Aus unserer Deutung des ε-Systems folgt nun, daß die Bindung der molekularen Elemente im Gittergerüst durch van der Waalssche Kräfte die Schwingungsfrequenzen der Atome und der Dissoziationsenergie nur wenig beeinflußt. Jedenfalls sollte dies für den Grundzustand des Moleküls gelten.

§ 6. Das ergänzte ε-System und die Franck-Condonsche Theorie der Intensitätsverteilung. In unserer früheren theoretischen Arbeit über die Deutung der Bandenspektren verfestigter Gase (29) (30) haben wir die Franck-Condonschen Bedingungen bei der Bildung von Schwingungsbanden mit Erfolg ausnutzen können. Vor allem haben wir die Linien maximaler Intensität für das ε-System theoretisch hergeleitet. Innerhalb des Bereichs beobachteter Linien zeigte die Intensitätsverteilung gute Übereinstimmung mit der Theorie.

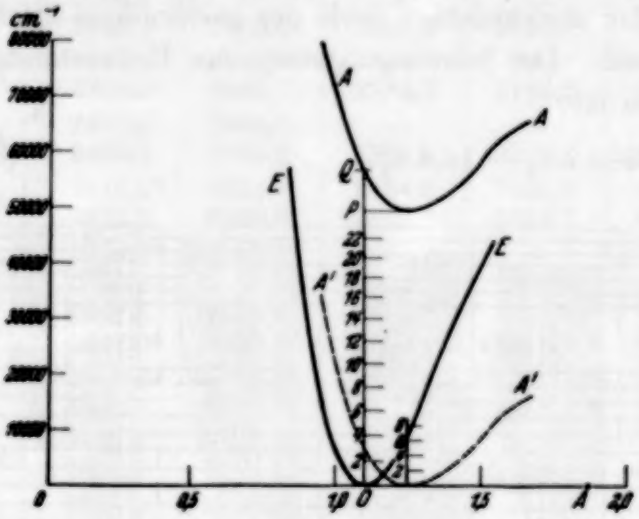


Fig. 4.

Die hier mitgeteilten ergänzenden Versuche über den kurzwelligen Teil des ε-Systems haben, wie erwähnt, solche neuen Linien ergeben, die von der Franck-Condonschen Theorie zu erwarten waren.

Die durch die neu entdeckten Linien verursachte Änderung des oszillatorischen 0-Niveaus des Endzustandes wird die Potentialkurven der molekularen Elemente beeinflussen. Wir haben deshalb auf Grundlage der jetzt vorliegenden Tatsachen die Berechnung der Intensitätsverteilung wiederholt und mit den Beobachtungen verglichen.

Für den Endzustand ist jetzt die potentielle Energie als Funktion der Atomentfernung durch die Formel berechnet:

$$\frac{W}{hc \cdot 10^5} = 5{,}84\,(r_0'' - r)^2 + 10{,}5\,(r_0'' - r)^3 + 5{,}4\,(r_0'' - r)^4. \qquad (4\,a)$$

Für den Anfangszustand gilt:

$$\frac{W}{h \cdot c \cdot 10^5} = 2{,}22\,(r_0' - r)^2 + 4{,}09\,(r_0' - r)^3 + 2{,}4\,(r_0 - r)^4. \qquad (4\,b)$$

In bezug auf die Bestimmung der Koeffizienten der beiden Gleichungen und diejenigen der Radien r_0'' und r_0' müssen wir auf die früheren Arbeiten (29) (30) hinweisen.

Die Zentralentfernungen r_0' und r_0'' des Anfangs- und des Endzustandes sind unter der Voraussetzung gefunden, daß der Endzustand den normalen molekularen Elementen im Gitter des festen Stickstoffs entspricht.

Die Potentialkurven nach Gleichung (4) sind in Fig. 4 gezeichnet. Die Kurven A und E entsprechen in der richtigen relativen Lage der potentiellen Energie des Anfangs- und des Endzustandes.

Um die Condonsche Konstruktion zur Bestimmung der Linien maximaler Intensität zu erleichtern, ist die Kurve des Anfangszustandes auf derselben Höhe wie E eingezeichnet (Kurve A').

Unter Verwendung der Condonschen Konstruktion liefern die Kurven (Fig. 4) die in Tabelle 5 gegebenen Quantenzahlen für die Linien maximaler Intensität. Rechts sind die beobachteten Werte angegeben.

Tabelle 5.

n_1	n_2			
	Theoretisch		Beobachtet	
0	4,5	4,5	6	6
1	9	1,5	9	2,5
2	11,5	1	12	1
3	14	0,5	14	1
4	15,5	0,2	15,5	0,5
5	17,0	0	17	0
6	19,0	0	18	0

Wie man sieht, stimmen die beobachteten und theoretisch gefundenen Werte sehr gut überein. Diese schöne Übereinstimmung zeigt sich vielleicht noch deutlicher bei den Diagrammen (Fig. 5), wo die Intensität jeder

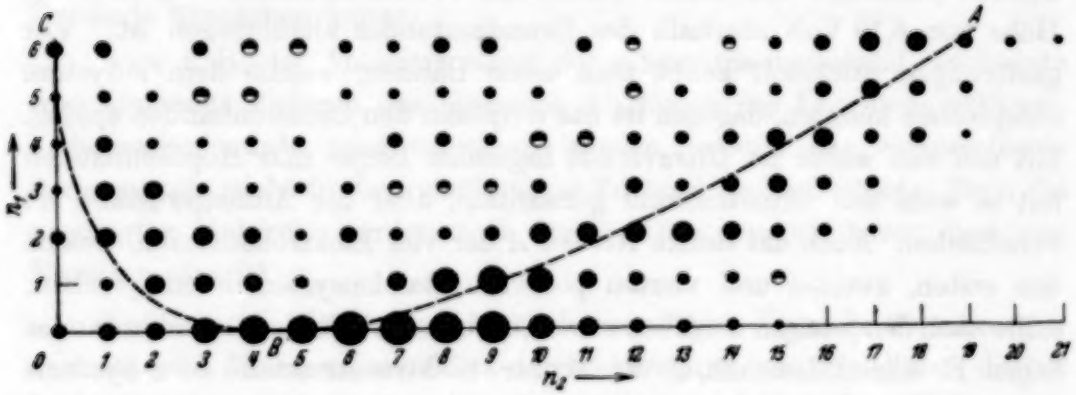


Fig. 5.

Linie durch die Größe der Kreise angedeutet ist. Die halb ausgefüllten Kreise bezeichnen solche Fälle wo zwei Linien des ε-Systems annähernd zusammenfallen.

Die nach der Condonschen Theorie berechneten Quantenzahlen maximaler Intensität sind durch die eingezeichnete Kurve angegeben. Die

Lage dieser Kurve hängt wesentlich von den Werten von r_0'' und r' ab, und da diese Größen auf Grundlage der Annahme, daß der ε-Endzustand den normalen N_2-Molekülen entspricht, festgestellt sind, gibt unsere theoretische Bestimmung der Intensitätsverteilung eine weitere Bestätigung der Richtigkeit unserer Deutung des ε-Systems.

§ 7. Die Deutung des ε-Systems im Lichte der Elektronenstoßmessungen. In den früheren Arbeiten (29) (30) über die Deutung der Leuchtvorgänge verfestigter Gase sind eine Reihe von Banden dem festen Stickstoff und einige dem festen Stickoxyd zugeschrieben und wir haben versucht, die Elektronenübergänge, welche den betrachteten Banden oder Bandensystemen entsprechen, in ein Schema von Elektronenniveaus zu bringen, indem wir mit Birge und Sponer[1]) zwischen dem Aufbau der Elektronenzustände in den Molekülen und den „entsprechenden" Atomen eine gewisse Ähnlichkeit voraussetzten.

Wie damals betont, ist diese Zuordnung der Elektronenübergänge für die meisten Serien recht zweifelhaft, und sie ist nur der erste Versuch einer rationellen Klassifikation, um eine Grundlage für eine weitere Diskussion zu schaffen.

Nur der Elektronenübergang des ε-Systems wurde als recht sichergestellt angesehen und, wie erwähnt, hat diese Deutung durch die hier mitgeteilten Ergebnisse eine weitere Bestätigung gefunden.

Unsere Deutung des ε-Systems bringt es mit sich, daß für die molekularen Elemente des festen Stickstoffs ein Elektronenniveau in einer Höhe von 6,19 Volt oberhalb des Grundzustandes anzubringen ist. Für gasförmigen Stickstoff kennt man keine Banden, welche dem ε-System entsprechen könnten, dagegen ist das ε-System den Cameronbanden analog. Mit den viel weiter im Ultraviolett liegenden Birge- und Hopfieldbanden hat es wohl den Grundzustand gemeinsam, aber der Anfangszustand ist verschieden. Auch das tiefste Niveau A der vier Elektronenstufen, welche den ersten, zweiten und vierten positiven Bandensystemen entsprechen, sollte nach den jetzigen Angaben etwa 8,2 Volt oberhalb des Grundzustandes liegen. Es scheint demnach, als ob der obere Elektronenzustand des ε-Systems nur in festem und nicht in gasförmigem Stickstoff in Erscheinung tritt.

In den früheren Arbeiten (29) (30) haben wir die scharfe, obere Begrenzung der Schwingungsquantenzahlen (n_1) des ε-Systems diskutiert. Wir könnten zeigen, daß diese Begrenzung auf Grundlage des Franck-Condonschen Prinzips zwanglos erklärt wird, wenn man annimmt, daß

[1]) T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

die molekularen Elemente durch die anregenden Elektronenstrahlen *direkt* aus dem Normalzustand in den Anfangszustand gebracht wurden.

Obwohl wir gefunden haben, daß die Bindungskräfte der Atome und der zugehörige Schwingungsterm des normalen Zustandes im festen und gasförmigen Zustand des Stickstoffs identisch sind, so ist es doch durchaus möglich, daß bedeutende Unterschiede in den höheren Elektronen- und Schwingungstermen der beiden Aggregatzustände vorhanden sein können. Wir stehen hier der sehr wichtigen Frage gegenüber, *inwieweit die Elektronenterme der Moleküle durch ihr Eintreten in den Kristallverband beeinflußt werden.*

Es wäre wohl zu erwarten, daß die Bindung der beiden Atome eines Moleküls und die entsprechenden Elektronenzustände nur verhältnismäßig wenig davon abhängen sollen, ob die Moleküle frei oder durch van der Waalssche Kräfte zusammengekoppelt seien. Wenigstens sollte man erwarten, daß die tiefsten Anregungsstufen beinahe von der Molekülkopplung unabhängig sein müßten. Dagegen dürfte man wohl erwarten, daß die gegenseitige Kraftwirkung der Moleküle und ihre recht fest gebundene Lage im Gitter auf die Bildungsmöglichkeiten der verschieden angeregten Zustände und auf die Emissionswege eine erhebliche Wirkung ausüben könnten.

Im festen Zustand bei sehr tiefen Temperaturen wird wahrscheinlich die Wirkung von Stößen zweiter Art entweder vorhanden oder sehr herabgesetzt sein können. Hierdurch bietet sich die Möglichkeit, daß das System auch von metastabilen Zuständen unter Strahlungsemission in tiefere Zustände übergehen könne.

Wäre z. B. der Anfangszustand des ε-Systems metastabil, so könnte man einerseits dadurch das langsame Abklingen des Leuchtens erklären, andererseits würde man verstehen können, warum das entsprechende Seriensystem nicht in dem gasförmigen Zustand beobachtet ist. Denn die angeregten Moleküle werden z. B. durch Stöße zerstört, bevor merkliche Emission eintritt.

Einige von E. Rudberg[1]) kürzlich ausgeführte Versuche über Energieverluste von Elektronenstrahlen durch Anregung von Molekülen deuten in der Tat darauf hin, daß gasförmiger Stickstoff wirklich einen Elektronenzustand hat, welcher dem oberen Zustand des ε-Systems genau entspricht. Unter anderem hat er sehr schöne Messungen über die Energieverluste in N_2 und CO ausgeführt.

---

[1]) Erik Rudberg, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 628, 1930; **130**, 82, 1930; vgl. auch Übersichtsartikel in „Kosmos" **9**, 102, 116, 1931.

Für N_2 findet er zwei Maxima, welche den oberen Zuständen (Singulettniveau) der Birge- und Hopfieldbanden entsprechen und einige noch höher liegende Stufen, wovon die höchste vielleicht der Bildung von N_2^+ entspricht. *Außerdem findet Rudberg für* N_2 *ein sehr ausgeprägtes und sehr scharfes Maximum bei etwa* 6,8 *bis* 7,0 Volt[1]).

Dies Maximum kann er mit keinem der üblich angegebenen N_2-Zustände in Verbindung bringen, und er wird es als einen Einfluß des Eintrittspalts des Apparates erklären. Diese Erklärung ist jedoch an sich recht unwahrscheinlich, denn die entsprechenden Kurven für feste Körper geben nicht eben annähernd so scharfe Maxima.

Nun ist es indessen sehr bemerkenswert, *daß dies Maximum gerade die Lage hat, die man für den Anfangszustand des ε-Systems erwarten sollte.* Wie aus der Potentialkurve von dem Anfangs- und Endzustand des ε-Systems (Fig. 4) hervorgeht, ist nach dem Franck-Condonschen Prinzip zu erwarten, daß das Maximum der Energieverlustkurve oberhalb des Elektronenniveaus liegt.

Wird die Entfernung der Atomzentren im Grundzustand beim Erregungsprozeß unverändert gehalten, so müssen die Strahlen dem System eine Energie, welche der Strecke OQ der Fig. 4 entspricht, mitteilen. Die Strecke PQ entspricht der Schwingungsenergie im oberen Zustand und der Quantenzahl $n_1 = 5$. Dieser Wert entspricht einer Anregungsenergie von 7,04 Volt. Die Verwendung des Franck-Condonschen Prinzips in dieser elementaren Form ist nicht exakt. Es findet eine gewisse Steigerung statt. Die Quantenzahl $n_1 = 4$ würde eine Anregungsenergie 6,88 geben und dieser Wert stimmt genau mit dem beobachteten Maximum überein.

In dieser Verbindung ist es von Interesse, zu bemerken, daß die Rudbergschen Kurven für CO ein schwaches Maximum bei etwa 6 Volt aufweisen, das dem Anfangszustand der Cameronbanden entspricht.

Es wäre sehr unwahrscheinlich, daß die gute Übereinstimmung zwischen dem Anfangszustand des ε-Systems und der Lage des Rudbergschen Maximums bei 6,8 Volt eine zufällige sein sollte. Immerhin wäre es sehr wünschenswert, weitere Anregungsversuche nach der von Rudberg angewandten Methode auszuführen, damit man feststellen kann, ob das erwähnte Maximum dem Stickstoff angehört oder nicht.

§ 8. Über eine mögliche Beziehung des ε-Systems zu den bekannten Elektronenzuständen des gasförmigen Stickstoffs. Unabhängig von der Frage, ob das von Rudberg beobachtete Maximum dem Stickstoff angehört,

[1]) Die Zahlen sind den Rudbergschen Kurven entnommen.

müssen die molekularen Elemente des festen Stickstoffs ein Elektronenniveau in einer Höhe von 6,19 haben. Ist es nun möglich, daß dieser Anfangszustand des ε-Systems einem der bekannten Elektronenzustände des gasförmigen Stickstoffs entspricht? Das einzige Niveau, das in Frage kommen kann, ist der Endzustand (A) (Fig. 6) der ersten positiven Gruppe.

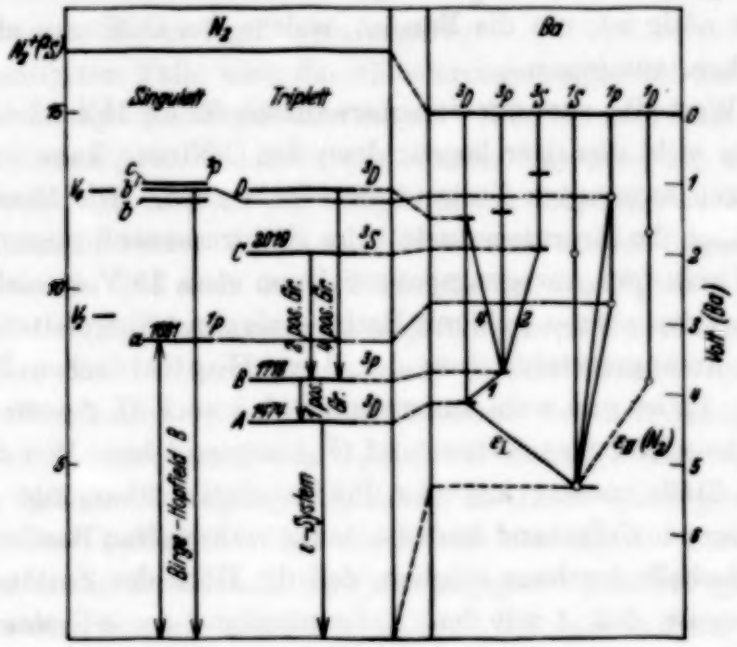


Fig. 6.

Es lassen sich in der Tat Gründe dafür angeben, daß der Anfangszustand von ε dem A-Niveau entspricht.

Für den Schwingungsterm des Endzustandes der ersten positiven Banden haben wir:

$$T_A(n_2) = 1474{,}4\, n_2 - 13{,}93\, n_2^2. \qquad (5)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (2) zeigt, daß dieser Term mit dem Anfangsterm des ε-Systems beinahe übereinstimmt. Der geringe Unterschied erklärt sich durch den Übergang von der gasförmigen zu der festen Phase. Nun wird aber allgemein angenommen, daß das (A)-Niveau in einer Höhe von etwa 8,2 Volt liegt, es sollte also ungefähr 2 Volt höher als das obere ε-Niveau liegen, und es ist nicht anzunehmen, daß der Übergang von dem gasförmigen zu dem festen Zustand einen so großen Einfluß auf die tiefsten Elektronenterme ausübt. Sollte es sich zeigen — was sehr wahrscheinlich ist —, daß das erwähnte Rudbergsche Maximum dem Stickstoff angehört, so würde das zeigen, daß der Übergang zum festen Zustand die tieferen Elektronenterme praktisch ungeändert läßt.

Die Annahme, daß der obere ε-Zustand dem A-Zustand entspricht, führt deshalb zu der Folgerung, daß das A-Niveau etwa 2 Volt niedriger als bis jetzt angenommen, anzuordnen ist, oder die Niveaus (A B C D) (Fig. 6) der positiven Stickstoffbanden müssen um diesen Betrag erniedrigt werden.

Die frühere Fixierung der Höhe dieser Niveaus gründet sich wesentlich auf die Anregungsversuche von H. Sponer. Sie findet, daß eine Spannung von 13 Volt nötig ist, um die Banden, welche das *C*-Niveau als Anfangszustand haben, anzuregen.

Dieser Wert gibt aber nur eine obere Grenze für die Höhe des *C*-Niveaus, es kann sehr wohl niedriger liegen; denn das *C*-Niveau kann indirekt von einem höheren angeregten Zustand erreicht werden. Die Messungen von Rudberg über die Energieverluste beim Elektronenstoß zeigen, daß wohl ein Zustand mit dem Anregungspotential von etwa 13 Volt vorhanden ist, er identifiziert dies aber — wohl mit Recht — als einen Singulettzustand (V_4), welcher als Anfangszustand einer der Berg-Hopfieldschen Banden anzusehen ist. Es ist nun wohl anzunehmen, daß auch H. Sponer bei ihren Versuchen denselben Singulettzustand (V_4) angeregt hat. Von dort aus — etwa durch Stöße zweiter Art oder Prädissoziationsübergänge — sind so der tiefer liegende *C*-Zustand und die damit verknüpften Banden angeregt.

Es ist deshalb durchaus möglich, daß die Höhe der Zu-tände *A B C D* so zu fixieren ist, daß *A* mit dem Anfangszustand des ε-Systems übereinstimmt.

Die Elektronenzustände des N_2-Moleküls sind nach den neuen Gesichtspunkten in Fig. 6 eingezeichnet.

§ 9. Bemerkung zur Erklärung des aktiven Stickstoffs. Die veränderte Lage der *A*-, *B*-, *C*-, *D*-Zustände wird die Theorie des Nachleuchtens des gasförmigen Stickstoffs wesentlich beeinflussen. Es ist in dieser Verbindung von Interesse, zu bemerken, daß die Höhe, welche der Schwingungsquantenzahl $n = 11$ des *B*-Zustandes entspricht, etwa 9,5 Volt beträgt. Dieser Wert entspricht ungefähr der Dissoziationsenergie des N_2-Moleküls.

Die Aktivierungsenergie des aktiven Stickstoffs sollte dementsprechend etwa 9,5 Volt betragen. Dieser Wert stimmt in der Tat genau mit der Aktivierungsenergie, die man durch Anregung des Hg-Spektrums mit aktivem Stickstoff gefunden hat.

Okubo und Hamada[1]) finden, daß das Triplett $2\,^3P - 4\,^3D$ ($\lambda = 2652$) mit der Energie 9,51 angeregt wird, während die Linie $2\,^3P - 5\,^3D$ ($\lambda = 2483$) mit der Energie 9,65 nicht aufleuchtet. *Die so gemessene Anregungsenergie ist also mit der Höhe des Schwingungsniveaus des B-Zustandes für $n = 11$*

[1]) I. Okubo u. H. Hamada, Phil. Mag. 5, 372, 1928.

annähernd identisch. Dieser Befund gibt erstens eine weitere Bestätigung dafür, daß der Anfangszustand des ε-Systems mit dem A-Zustand des Stickstoffmoleküls zusammenfällt, und zweitens ergibt sich dadurch eine äußerst einfache Erklärung für das Nachleuchten des gasförmigen Stickstoffs.

Das Spektrum des N_2-Nachleuchtens wird einfach durch die Einwirkung des aktiven Stickstoffs auf die normalen N_2-Moleküle in ähnlicher Weise wie z. B. die erwähnten Hg-Linien, angeregt.

Im günstigsten Falle wird die Aktivierungsenergie auf das Stickstoffmolekül als Erregungsenergie übertragen. Der Grund dafür, daß man sowohl aus dem N_2-Nachleuchten wie aus der Hg-Anregung ungefähr die quantitativ richtige Aktivierungsenergie findet, ist darin zu suchen, daß die Termstufen in beiden Fällen sehr dicht aufeinander folgen.

Die Tatsache, daß nach unseren Termhöhen von N_2 die Aktivierungsenergie und die Dissoziationsenergie ungefähr gleich herauskommen, sollte dahin deuten, daß aktiver Stickstoff aus Stickstoffatomen in neutralem oder sehr schwach angeregtem Zustand besteht. Bei dem Anregungsprozeß müssen zwei N-Atome und ein N_2-Molekül beteiligt sein, und deshalb müssen sie sich im Anregungsaugenblick innerhalb eines gewissen „Anregungsbereichs" befinden. Sind die Atome des aktiven Stickstoffs frei, fördert dies einen Dreierstoß, sind sie dagegen irgendwie gekoppelt, so haben wir einen Vorgang mit Zweierstößen. Im letzten Falle aber würde das Leuchten zu schnell abklingen müssen, falls eine größere Prozentzahl von Stößen in Molekülbildung und Anregung der Stoßpartner resultierte.

§ 10. Vorschlag einer neuen Deutung des empirisch gefundenen Elektronenzustandes des gasförmigen Stickstoffs. Es entsteht auch die Frage, welche Quantensymbole den Zuständen *A*, *B*, *C*, *D* zugeschrieben werden sollen. Bis jetzt sind sie in der angegebenen Reihenfolge von unten nach oben als ^3S-, ^3P-, ^3P- und ^3D-Zustände angesehen.

Wie erwähnt, wäre anzunehmen, daß der Anfangszustand des ε-Systems metastabil ist, und dies stimmt in der Tat mit der erwähnten Deutung, indem der Übergang von ^3S bis zum Grundzustand ^1S verboten ist. Bei dieser quantentheoretischen Deutung der empirisch gefundenen Elektronenzustände begegnen wir jedoch gewissen Schwierigkeiten. Erstens würde diese Deutung dazu führen, daß die Schwingungszahl im *S*-Zustand am kleinsten und im *D*-Zustand am größten ist. Dies widerspricht aber der von Birge aufgestellten Regel, wonach die Schwingungszahl in der Reihenfolge der *S*-, *P*-, *D*-Terme abnimmt. Weiter führt die erwähnte Deutung zu der Annahme, daß die zweite positive Gruppe Übergängen zwischen zwei *P*-Zuständen entsprechen würde.

Wie bekannt, sollte eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Elektronenzuständen des N_2-Moleküls und denjenigen der Erdalkalien bestehen. Birge und Sponer[1]) haben eine Übereinstimmung mit dem Mg-Spektrum finden wollen.

Nun wäre es aber auch möglich, daß das Stickstoffspektrum sich mehr denjenigen der schweren Erdalkalien anschließt. Für Barium findet man eine Reihenfolge der Terme, die sich von denen des Magnesiums wesentlich unterscheidet. Verfolgen wir die Tripletterme von unten nach oben, so bekommen wir die Reihenfolge ^3D, ^3P, ^3S, ^3D. Wenn wir nun diese Termsymbole in der angegebenen Reihenfolge den Zuständen *A*, *B*, *C*, *D* zuordnen, werden die erwähnten Schwierigkeiten bei der jetzigen Deutung aufgehoben.

In Fig. 6 sind die tiefsten Elektronenterme des Ba-Spektrums eingezeichnet und nebenbei die korrespondierenden N_2-Zustände. Die Schwingungszahlen der verschiedenen Zustände sind in der Figur angegeben, und *wir sehen, daß sie mit der Birgeschen Regel durchaus übereinstimmen.*

Auch die geringe Schwingungszahl des Anfangszustandes der Birge-Hopfieldschen Banden stimmt damit, daß man es hier mit einem ^1P-Zustand zu tun hat.

Der tiefste Triplett-*D*-Zustand (*A*) sollte nicht mit dem ^1S-Grundzustand kombinieren und ist demnach metastabil.

Unsere Deutung gibt auch die Erklärung dafür, daß zwischen den vier Triplettzuständen nur diejenigen drei Übergänge, welche den drei Bandensystemen (erste, zweite und vierte positive Gruppe) entsprechen, auftreten, indem nur die drei Übergänge erlaubt sind. Die Übergänge *C*—*A*, *D*—*A* und *D*—*C* sind verboten und die entsprechenden Banden sind im gasförmigen Stickstoff nicht beobachtet.

§ 11. Eine zweite Möglichkeit für die Deutung des ε-Systems und der positiven Stickstoffbanden. Wie aus Fig. 6 hervorgeht, geben auch die Singulettzustände von Barium dieselbe relative Lage der tieferen *S*-, *P*-, *D*-Niveaus und zwar in der Reihenfolge: $1\,^1S$, $3\,^1D$, $2\,^1P$, $2\,^1S$ und $4\,^1D$. Der tiefste angeregte Zustand $3\,^1D$ ist auch für die Singuletterme metastabil. Wir könnten deshalb auch annehmen, daß $3\,^1D$ den Anfangszustand des ε-Systems bildet und daß die Elektronenniveaus *A*, *B*, *C*, *D* der positiven Stickstoffbanden mit $3\,^1D$, $2\,^1P$, $2\,^1S$ und $4\,^1D$ identifiziert werden.

Diese Zuordnung stimmt damit überein, daß das *A*-Niveau metastabil ist und daß deshalb für gasförmigen Stickstoff keine Banden, welche dem

---

[1]) R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

Elektronensprung vom A- bis zum Normalzustand entsprechen, beobachtet sind.

Der ersten Alternative gegenüber hat auch diese Deutung den Vorteil, daß sie ohne weiteres die Tatsache erklärt, daß die Linien sämtlicher positiven Banden einfach sind. Die Niveaus A, B, C, D sind ja empirisch als einfach gefunden.

Die Birge-Hopfieldschen Banden sollten in diesem Falle den Übergängen $2\,^3P \rightarrow 1\,^1S$ und $3\,^3P \rightarrow 1\,^1S$ entsprechen. Nach der Analogie mit dem Ba-Spektrum sollte für jedes Bandensystem der Anfangszustand *einfach* sein, denn nur die Übergänge $2\,^3P_1 - 1\,^1S$ und $3\,^3P_1 - 1\,^1S$ sind im gasförmigen Zustand erlaubt. Diese Übergänge sollten auch den Rudbergschen Maxima V_2 und V_4 entsprechen.

Die drei nahe aneinanderliegenden empirisch gefundenen Niveaus b, b', c, wovon das eine unter Bildung ultravioletter Banden mit dem Grundzustand kombiniert ist, sollten dann dem Triplettzustand $3\,^3P_0$, $3\,^3P_1$ und $3\,^3P_2$ entsprechen.

Diese zweite Deutung, welche die Analogie mit dem Ba-Spektrum ermöglicht, haben wir, um die Fig. 6 nicht zu kompliziert zu machen, nicht eingezeichnet. Wir haben nur die entsprechenden beiden Deutungsmöglichkeiten für das ε-System wiedergegeben und mit ε_{I} und $\varepsilon_{\mathrm{II}}$ bezeichnet.

Die beiden Deutungsmöglichkeiten sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Empirische Niveaus		Quantensymbole	
Neue Voltskale	Bezeichnung	I $\varepsilon = 3\,^3D \rightarrow 1\,^1S$	II $\varepsilon = 3\,^1D - 1\,^1S$
0	$X\,(N_2)$	$1\,^1S$	$1\,^1S$
6,19	A	$3\,^3D$	$3\,^1D$
7,36	B	$2\,^3P$	$2\,^1P$
11,01	C	$2\,^3P$	$2\,^1S$
12,81	D	$4\,^3D$	$4\,^1D$
8,5	a	$2\,^1P$	$2\,^3P_1$
12,5	b		$3\,^3P_0$
12.8	b'	$2\,^1P$	$3\,^3P_1$
13,0	c		$3\,^3P_2$

Wir sehen ohne weiteres aus der Tabelle, daß durch die zweite Deutungsmöglichkeit sämtliche bekannte empirische Elektronenzustände einfach erklärt sind.

Aus den angegebenen Gründen ist es sehr wahrscheinlich, daß die zweite Deutung die richtigere ist.

§ 12. Die Deutung der N_2N_4- und N_1N_3-Banden. In den früheren Arbeiten (29) (30) über die Deutung der Leuchtvorgänge der verfestigten Gase haben wir gezeigt, daß die Bandengruppen N_1N_3 und N_2N_4 annähernd durch eine einzige Bandenformel ausgedrückt werden können. Dies würde bedeuten, daß sämtliche Banden demselben Elektronenübergang angehören.

Wir haben aber aus physikalischen Gründen diese Verknüpfung der beiden Bandengruppen als sehr unwahrscheinlich angesehen, und wir haben angenommen, daß N_1N_3 und N_2N_4 zwei verschiedenen Elektronenübergängen entsprechen.

$N_2 - N_4$. Wie in früheren Arbeiten gezeigt (29) (30), stimmt die Differenz der Schwingungszahlen von N_2 und N_4 damit, daß die N_2—N_4-Serie das normale N_2-Atom als Endzustand hat. Als die wahrscheinlichste Deutung für die N_2-Serie haben wir angenommen, daß sie einem Übergang von einem noch unbekannten Elektronenzustand zu dem normalen Zustand ($1\,^1S$) des Stickstoffmoleküls entspricht. Neben dem $3\,D$-Zustand, welcher den Anfangszustand des ε-Systems bildet, steht nach unserem jetzigen Termschema noch ein tiefster metastabiler $3\,D$-Zustand für die Erklärung der N_2—N_4-Serie zur Verfügung. Halten wir an der Deutungsmöglichkeit II fest, so sollte *die N_2—N_4-Serie durch den Elektronenübergang $3\,^3D \rightarrow 1\,^1S$ gebildet werden.*

Die Tatsache, daß der Anfangszustand $3\,^3D$ metastabil ist, würde das langsame Abklingen dieser Linien erklären. Die gefundene Multiplizität der N_2—N_2-Banden wurde früher den Molekülschwingungen zugeschrieben. Die jetzige Deutung eröffnet die Möglichkeit, daß die Multiplizität teilweise auf der Triplettaufspaltung des Elektronenterms beruht.

$N_1 - N_3$. In den früheren theoretischen Arbeiten (29) (30) ist nachgewiesen, daß die Frequenzdifferenz $\nu_{N_1} - \nu_{N_3}$ mit der Schwingungszahl des unangeregten Stickstoffmolekülions N_2^+ übereinstimmt, und dementsprechend haben wir angenommen, daß N_2^+ als Endzustand für die N_1N_3-Banden zu betrachten ist. *Der Endzustand von N_1N_3 wäre also derselbe wie für die negativen Stickstoffbanden.*

Für den Anfangzustand konnte damals kein bestimmter Elektronenzustand angegeben werden, und es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß der Anfangszustand der negativen Stickstoffbanden durch die Gitterbindung so transformiert wird, wie es der Änderung der Wellenlängen von N_1N_3 im Vergleich mit den negativen Banden entspricht.

Halten wir aber auch für die Terme des N_2^+ an der Analogie mit dem Bariumspektrum fest, so gibt dies Termschema gerade ein Elektronenniveau, das sehr wahrscheinlich den Anfangszustand der N_1N_3-Banden bildet.

Das Termschema von N_2^+ sollte demnach demjenigen von Ba II[1]) entsprechen. Die Reihenfolge der Elektronenterme von unten nach oben ist:

$$1\,^2S_{1/2},\quad 3\,^2D_{3/2},\quad 3\,^2D_{5/2},\quad 2\,^2P_{1/2},\quad 2\,^2P_{3/2}.$$

Die negativen Banden sollten, wie es allgemein angenommen wird, einen der beiden $2\,^2P$-Dublettzustände als Anfangszustand haben, sie sollten also etwa dem Übergang $2\,^2P_{3/2} - 1\,^2S_{1/2}$ entsprechen. Für die N_1N_3-Banden ergibt sich jetzt die Deutung $3\,^2D_{5/2} \to 1\,^2S_{1/2}$.

Nun sind die $3\,^2D$-Zustände metastabil. Der Übergang nach $1\,^2S_{1/2}$ ist verboten, und er wird in gasförmigem Stickstoff gewöhnlich nicht eintreten. Dagegen haben wir gesehen, daß gerade die metastabilen Zustände als Anfangszustände für Bandensysteme verfestigter Gase in Betracht kommen.

Man konnte nach dieser Deutung erwarten, daß das N_1N_3-Leuchten ebenso langsam wie dasjenige von N_2N_4 und von dem ε-System abklingen würde. Nun findet man aber, daß die N_1N_3-Serie in reinem Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs oder in Mischungen mit großem N_2-Gehalt sehr schnell abklingt, während sie bei der Temperatur flüssigen Heliums in Edelgasmischungen mit geringerem Stickstoffgehalt mit erheblicher Stärke im Spektrum des Nachleuchtens auftreten kann. Dies merkwürdige Verhalten läßt sich indessen auf Grundlage der vorgeschlagenen Deutung verstehen.

Im Falle eines N_1-Übergangs ($3\,^2D - 1\,^2S$) hat man zu berücksichtigen, daß der Endzustand nicht stabil ist. Die Abklingungsgeschwindigkeit sollte demnach nicht nur von der Lebensdauer des Anfangszustandes, sondern auch von derjenigen des Endzustandes abhängen.

Der $2\,^2D$-Zustand von N_2^+ konnte dadurch zerstört werden, daß das positiv geladene Ion ein Elektron aufnimmt, und es bilden sich dann solche Elektronenzustände, daß zwei Elektronen in anomale Quantenzustände gebracht sind [vgl. p'-, d'-Terme des Ba-Spektrums[2])].

Das Verhalten von N_1 wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Abklingungsgeschwindigkeit wesentlich durch die Haltbarkeit des Endzustandes (N_2^+ im $1\,^2S$-Zustand) bestimmt ist, während wohl der $3\,^2D$-Zustand, unter der Voraussetzung, daß das N_2^+-Ion stabil wäre, eine recht große Lebensdauer besitzen könne. Es ist also anzunehmen, daß in Systemen mit großer Stickstoffkonzentration der N_2^+-Zustand ein geringeres Durchschnittsalter hat als in Systemen geringer Konzentration.

---

[1]) Vgl. W. Grotrian, Struktur der Materie, VIII. Band, II, S. 43.
[2]) W. Grotrian, l. c. I, S. 220; II, S. 158.

Die Tatsache, daß die Intensität der N_1N_3-Banden mit Zunahme der Strahlendichte der bestrahlten Fläche wächst, ist gerade dadurch erklärt, daß der Endzustand der N_1N_2-Emission (Anfangszustand bei der Erregung) sehr schnell verschwindet.

Nach meiner Deutung des Nordlichtspektrums sollte die starke grüne Linie der N_1-Linie also dem schwingungslosen Übergang von dem metastabilen Zustand $3\,^3D_{5/2}$ in den Normalzustand $1\,^2S_{1/2}$ des N_2^+-Ions entsprechen.

Ist die Temperatur, wie angenommen, in der Nordlichtregion sehr tief, *so muß in dieser Weise eine scharfe Linie ohne Rotationsbanden entstehen können.*

Die rote Linie 6320, welche unter Umständen sehr stark auftritt und die Rotfärbung des Nordlichtes hervorruft, sollte mit der N_3-Linie, welche einer Schwingungsquantenzahl $n_2 = 1$ entspricht, identisch sein, indem sowohl die Rotations-, wie die Molekülschwingungsterme verschwunden sind. In ähnlicher Weise sollten die Linien N_2 und N_4 mit einer schwachen grünen und einer schwachen roten Linie des Nordlichtspektrums identisch sein.

Die große Stärke der Nordlichtlinie (5577) sollte damit zusammenhängen, daß auch die negativen Banden und besonders die Linie 3914 ($n_1 = 0$, $n_2 = 0$) viel stärker als die positiven Banden auftreten. Nach unserer Deutung sollten sowohl N_1N_2 als auch die negativen Banden *denselben Anfangszustand für die Anregung haben.*

Die große Stärke der grünen Nordlichtlinien und der negativen Banden hängt wohl mit dem hohen Ionisationsgrad der höchsten Atmosphärenschichten zusammen.

Die hier vorgeschlagene Deutung der Elektronenterme des Stickstoffs würde auch die Erklärung der übrigen Bandenserien verfestigter Gase beeinflussen und eine Reihe neuer Übergangsmöglichkeiten zur Verfügung stellen.

Wie in früheren Arbeiten betont, ist es wahrscheinlich, daß die ζ-Serie durch Terme, bei denen zwei Elektronen in Tätigkeit treten, zu erklären ist. Nun hat in der Tat das Ba I-Spektrum eine Neigung dazu, derartige Terme zu bilden[1]).

Wir bemerken weiter, daß nach Deutung II, Tabelle 6, die 2 *P*-Zustände in einer Höhe von etwa 8,5 Volt liegen sollten. Ist unsere Deutung der N_2-Banden richtig, so liegen die $3\,^3D$-Zustände in einer Höhe von etwa

[1]) Vgl. W. Grotrian, l. c. II, S. 158, z. B. der Übergang $^1F_3'' \rightarrow 1\,S$.

2,36 Volt. Für die erlaubten Übergänge $2\,^3P \rightarrow 3\,^3D$ steht etwa 6,1 Volt zur Verfügung. Dieser Wert entsprach ungefähr der Elektronenenergie der sogenannten dritten positiven Gruppe der Stickstoffbanden, die jetzt allgemein dem NO-Gas zugeschrieben wird.

Unserer Deutung der N_2-Zustände eröffnet eine neue Möglichkeit dafür, die dritte positive Gruppe auf den Stickstoff zurückzuführen.

In dieser Verbindung werden wir aber die Deutung der übrigen Serien nicht weiter verfolgen.

Zusammenfassung.

1. Mit Hilfe eines neu konstruierten Phosphoroskops sind Versuche ausgeführt, um das Vorhandensein der positiven und negativen Stickstoffbanden im Spektrum des Nachleuchtens nachzuweisen, aber mit negativem Erfolg.

2. Die Erregung von reinem festen NO mit Kathodenstrahlen (6000 Volt) erzeugte ein so schwaches Leuchten, daß selbst nach zwölfstündiger Exposition mit dem lichtstarken Quarzspektrographen nichts zu beobachten war.

3. Eine feste Mischung von Argon mit 1% NO, mit 6000 Volt Kathodenstrahlen angeregt, ergab im direkten Leuchten ein Spektrum, in dem außer dem ε-System und der α-Serie noch die N_1-Bande mit großer Stärke vorhanden war. Im Nachleuchten traten wesentlich nur das ε-System und die α-Serie mit erheblicher Stärke auf. Die bedeutende Stärke der α-Serie liefert eine weitere Stütze für die Auffassung, daß die α-Serie dem festen NO entspricht. Das Vorkommen der ε-Serie und der N_1-Bande zeigt, daß der Anregungsprozeß mit einer Dissoziation von NO unter Bildung von N_2 verbunden ist. Das Spektrum des ε-Systems ergab 16 neue Linien dieses Systems.

4. Aufnahmen mit einem Flußspatvakuumspektrographen und mit mit Vaselin sensibilisierten Platten ermöglichten die Grenze des ε-Systems nach kürzeren Wellen festzustellen. Im Bereich zwischen 1600 bis 2300 Å wurden 35 neue Linien entdeckt, wovon die meisten dem ε-System angehören.

5. Viele der neu entdeckten Linien entsprechen Übergängen, für welche $n_2 < n_1$ ist.

6. Einige Linien entsprechen nach der früheren Termdarstellung dem Wert $n_2 = -1$, und die Schwingungsquantenzahlen müssen um 1 erhöht werden.

7. Der so geänderte Schwingungsterm für den Endzustand verbessert die Übereinstimmung mit dem Term des Endzustandes der ultravioletten Banden des gasförmigen Stickstoffs.

Aus dem Oszillationsterm des Endzustandes des ε-Systems berechnet man die Dissoziationsenergie $D = 11{,}5$ Volt, die innerhalb der Fehlergrenze mit derjenigen des Endzustandes der Birge-Hopfieldschen Banden für das normale, gasförmige Stickstoffmolekül identisch ist. Es resultiert ein normales N-Atom im ^2D-Zustand.

8. Die Linien maximaler Intensität des ε-Systems sind auf Grundlage der Franck-Condonschen Theorie und mit Hilfe der abgeänderten Terme berechnet. Die theoretisch und die experimentell gefundene Intensitätsverteilung stimmen für das vollständige ε-System sehr gut miteinander überein.

In diesem Befund darf man eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit unserer Deutung des ε-Systems erblicken.

9. Der Anfangszustand des ε-Systems entspricht genau der Lage eines von Rudberg bei der Bestimmung der Energieverluste bei Elektronenanregung von N_2 gefundenen Maximums.

10. Auf Grund der Tatsache, daß der A-Zustand des gasförmigen Stickstoffs und der Anfangszustand des ε-Systems beinahe identische Schwingungsterme aufweisen, wird ein Elektronenniveauschema für die (A, B, C, D)-Zustände konstruiert, das um 2 Volt erniedrigt wird.

11. Diese neue Feststellung der absoluten Höhe der erwähnten vier Niveaus führt zu neuen Möglichkeiten für die Erklärung des aktiven Stickstoffs. Die Höhe des Schwingungsniveaus für $n = 11$ des B-Zustandes mußte jetzt 9,5 Volt betragen. Dieser Wert ist einerseits identisch mit der von Okubo und Hamada gefundenen Aktivierungsenergie und er ist auch andererseits ungefähr gleich der Dissoziationsenergie des N_2-Moleküls unter Bildung unangeregter Atome.

12. Für die empirisch gefundenen Elektronenzustände sind neue Termsymbole eingeführt, welche ähnlich den Termen des Ba I-Spektrums aufgebaut sind.

Die drei positiven Bandengruppen entsprechen erlaubten Übergängen. Alle übrigen sind verboten.

Unsere Quantensymbole geben auch Übereinstimmung mit der Regel von Birge, wonach die Schwingungszahlen in der Reihenfolge der S-, P-, D-Terme abnehmen.

Die Niveaus der positiven Stickstoffbanden sind wahrscheinlich mit den Singulettermen zu identifizieren.

13. Einer der beiden tiefsten 3 D-Zustände gibt einen möglichen metastabilen Anfangszustand für die N_2N_4-Serie.

14. Sind die Elektronenterme von N_2^+ denjenigen von Ba II ähnlich, so bildet wahrscheinlich der tiefste metastabile D-Term den Anfangszustand der N_1N_3-Serie.

Diese Serie und die erste negative Stickstoffgruppe sollten denselben Endzustand (das unangeregte N_2^+-Ion) haben.

15. Bei äußerst kleiner Teilchengröße sollten die N_1-Linien mit der Nordlichtlinie identisch sein. Die beiden stärksten Nordlichtlinien 3914 und 5577 sollten demnach oszillatorischen Θ-Übergängen nach demselben Endzustand entsprechen, und ihre dominierende Stärke hängt wahrscheinlich mit dem hohen Ionisationsgrad der oberen Atmosphärenschichten zusammen.

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen haben mir die Herren S. Stensholt und S. Vedö und A. Maurstad sowohl bei den Versuchen wie bei der Auswertung der Ergebnisse in vorzüglicher Weise geholfen, und ich möchte ihnen gern hierdurch meinen verbindlichsten Dank aussprechen. „Det Norske Forskningsfond" und „Universitetets Jubileumsfond" welche mir die Mittel, die für die Durchführung dieser Untersuchung unentbehrlich waren, bewilligt haben, bin ich zu besten Dank verpflichtet.

Oslo, Physikalisches Institut der Universität.

Liste der veröffentlichten Arbeiten.

1) L. Vegard, Proc. Amsterdam **27**, Nr. 1 und 2, 1924. Comm. Leiden Nr. 168d, 1924.
2) Derselbe, Comm. No. 8 to the fourth International Congress of Refrigeration. London, June 1924.
3) Derselbe, Nature **113**, 716 und **114**, 715, 1924.
4) Derselbe, Die Naturwissensch. **13**, 54, 1925.
5) Derselbe, Die Naturwissensch. **15**, 438, 1927.
6) Derselbe, Comm. Leiden Nr. 175, 1925; Det Norske Vid. Akad. Skr. **1**, Nr. 9, 1925.
7) Derselbe, Comm. Leiden Suppl. Nr. 59, 181—192.
8) Derselbe, Ann. d. Phys. **79**, 377, 1926.
9) Derselbe, Comm. de cinquième Congres. Int. d. Froid. Rome, Avril 1928.
10) Derselbe, Comm. Leiden Nr. 200; Det Norske Vid. Akad. Skr. **1**, Nr. 7, 1929.
11) Derselbe, Comm. Leiden Nr. 205a, 1930; Det Norske Vid. Akad. Skr. **1**, Nr. 13, 1929.
12) Derselbe, Nature **124**, 31, 337, 1929.
13) Derselbe, Det Norske Vid. Akad. Avh. **1**, Nr. 11, 1929; ZS. f. Phys. **58**, 497, 1929.
14) Derselbe, ZS. f. Phys. **61**, 185, 1930.
15) Derselbe, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 62, 1927.
16) Derselbe, Det Norske Vid. Akad. Skr. **1**, Nr. 7, 1927.

17) L. Vegard, Nature **125**, 14, 1930.
18) Derselbe, Die Naturwissensch. **18**, 67, 1930; Det Norske Vid. Akad. Avh. **1**, Nr. 2, 1930.
19) Derselbe, Phil. Mag. **46**, 193, 577, 1923.
20) Derselbe, ZS. f. Phys. **16**, 367, 1923.
21) Derselbe, Det Norske Vid. Akad. Avh. **1**, Nr. 2, 197; Nature **119**, 349, 1927.
22) Derselbe, Die Naturwissensch. **17**, 980, 1929.
23) Derselbe, Det Norske Vid. Akad. Avh. **1**, Nr. 2, 1926.
24) Derselbe, Das Nordlicht, Handb. d. Experimentalphys. XXV, S. 1. Leipzig 1928.
25) Derselbe, H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, C. R. **180**, 1084, 1925; Proc. Amsterdam **28**, 331, 1925; Comm. Leiden Nr. 173d.
26) Dieselben, Comm. Leiden, Nr. 183, 1926.
27) L. Vegard u. W. H. Keesom, Proc. Amsterdam **36**, 364, 1927; Comm. Leiden Nr. 186, 1927.
28) Dieselben, Proc. Amsterdam **33**, Nr. 1, 1930; Comm. Leiden Nr. 205b, 1930.
29) L. Vegard, Det Norske Vid. Akad. Skr. **1**, Nr. 2, 1930.
30) Derselbe, Ann. d. Phys. (5) **6**, 487, 1930.
31) Derselbe, Det Norske Vid. Akad. Skr. **1**, Nr. 3, 1930.

Zum Auftreten des Vektorpotentials in der Riemannschen Geometrie.

Von **Cornel Lanczos** in Lafayette, Ind. (Ver. St. Nordamerika).

(Eingegangen am 2. Januar 1932.)

Die allgemeinen Grundlagen der Theorie werden in einem wesentlichen Punkte vervollständigt: es wird für das Vektorpotential eine exakte Gleichung abgeleitet. Diese Gleichung ist exakt identisch mit der aus der Maxwellschen Theorie folgenden, was zur Folge hat, daß die Maxwellschen Gleichungen nicht nur angenähert, sondern streng herauskommen. Eine Überprüfung der Grundlagen zeigt, daß an einer Stelle eine Annahme eingeführt wurde, die als willkürliche Einschränkung zu betrachten ist. Nach Fallenlassen dieser Einschränkung gehen die Maxwellschen Gleichungen in ein etwas allgemeineres System über, das für den Fall euklidischer Metrik äquivalent ist mit der Diracschen Gleichung des Elektrons bei fehlendem äußeren Feld und verschwindender Masse.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) hatte Verfasser gezeigt, daß die Fundamentalerscheinung des Elektromagnetismus eine natürliche Erklärung findet im Rahmen der Riemannschen Geometrie. Das Vektorpotential tritt bei der Integration der Feldgleichungen als Lagrangescher Faktor auf, wenn der Einsteinsche Krümmungstensor R_{ik} als Fundamentalgröße für die Determinierung der geometrischen Struktur betrachtet wird. Die Ursache für diesen Lagrangeschen Faktor liegt im Erhaltungsgesetz des Krümmungstensors $R_{ik} - \frac{1}{2} R g_{ik}$, im Impulsenergiesatz.

Das angewendete Integrationsverfahren machte den Eindruck, als wenn in der Lösung der Feldgleichungen ein freier Vektor Φ_i auftreten würde, der nicht durch die Feldgleichungen selbst eingeschränkt wird, sondern durch den Erhaltungssatz, dem die R_{ik} neben den Feldgleichungen zu gehorchen haben. Es ergab sich aus dieser Betrachtung, daß Φ_i in erster Näherung der Potentialgleichung gehorcht, es ließ sich ferner die Divergenzgleichung *streng* als intermediäres Integral der Feldgleichungen ableiten.

Es wird in der genannten Arbeit mit den allgemeinen Größen u_{ik} und v_{ik} operiert, die in ihrer Abhängigkeit von den Krümmungsgrößen nach Wahl einer bestimmten Hamiltonschen Funktion festgelegt werden. Die Feldgleichungen erscheinen fürs erste in der Form[2]):

$$\overline{D}(u_{ik}) = 2 v_{ik}. \tag{1}$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **73**, 147, 1931; im folgenden zitiert als l. c.

[2]) l. c., Gleichung (12).

Wenn in der Integration dieser Gleichungen ein freier Vektor auftritt, so würde das heißen, daß die homogene Gleichung

$$\bar{\bar{D}}(u_{ik}) = 0 \tag{2}$$

durch einen freien Vektor Φ_i integriert werden kann. Die Folge davon müßte sein, daß die linke Seite der Gleichung einer *Identität* gehorcht. Ich habe diesen Sachverhalt vermutet, da die Identität für die erste Näherung wirklich besteht. Diese Identität müßte eine entsprechende Bedingung für die rechte Seite der Gleichung, also für v_{ik}, mit sich bringen. Es läßt sich jedoch weder eine *strenge* Identität auffinden, noch das Bestehen einer Nullösung nachweisen, so daß diese Auffassung nicht stichhaltig ist, obwohl die Vermutung naheliegend war, da man nach der üblichen Methode der sukzessiven Approximation erwarten würde, daß die Freiheit der ersten Approximation auch in den späteren Näherungen erhalten bleibt.

Der wirkliche Sachverhalt ist der folgende. Es wurde als selbstverständlich angenommen, daß bloße infinitesimale Koordinatentransformationen mit Rücksicht auf die Invarianz keine Rolle spielen können, daß also eine Normierung des Koordinatensystems sicherlich keine Änderung des Resultats erzeugen kann. Das ist tatsächlich der Fall, wenn es sich um die Variation eines Integrals mit gegebener Hamiltonscher Funktion handelt. Es ist aber *nicht* der Fall, wenn wir von dem nichtholonomen Integral[1])

$$\delta I = \int (u^{ik}\,\delta R_{ik} - v^{ik}\,\delta g_{ik})\,dv \tag{3}$$

ausgehen und u_{ik} und v_{ik} als *allgemeine* Größen behandeln. Eine Einschränkung der Variation der g_{ik} durch die Nebenbedingung

$$\frac{\partial \gamma_i^a}{\partial x_a} - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} = 0 \tag{4}$$

erzeugt eine wirkliche *Erweiterung* der Beziehung zwischen u_{ik} und v_{ik}. Behandeln wir die Nebenbedingung nach der Methode des Lagrangeschen Multiplikators, so erhalten wir anstatt (1) die allgemeinere Gleichung:

$$\bar{\bar{D}}(u_{ik}) - 2\,v_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi^a}{\partial x_a}\,g_{ik} \tag{5}$$

wo φ_i einen freien Vektor bedeutet.

Diese allgemeineren Gleichungen haben wir als Darstellung unserer Feldgleichungen zu betrachten, so lange wir u_{ik} und v_{ik} als allgemeine Größen behandeln. Es tritt also schon in der ursprünglichen Form der Feldgleichungen ein freier Vektor φ_i auf, und die Integration bringt keine

[1]) Siehe l. c., Gleichung (6).

weitere Freiheit mit sich. Wir werden später sehen, daß für das tatsächliche Problem der Vektor φ_i verschwindet.

Mit Hilfe des selbstadjungierten Differentialausdrucks $E(u_{ik})$[1]) kann $\overline{D}(u_{ik})$ in folgender Form dargestellt werden:

$$\overline{D}(u_{ik}) = E(u_{ik}) - \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \sigma_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \sigma^a}{\partial x_a} g_{ik}\right), \tag{6}$$

wenn wir setzen:

$$\sigma_i = \frac{\partial u_i^a}{\partial x_a}. \tag{7}$$

Wir können nun unsere Feldgleichungen folgendermaßen integrieren. Wir schreiben die Gleichungen in der Form

$$E(u_{ik}) = 2v_{ik} + \frac{\partial \psi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \psi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \psi^a}{\partial x_a} g_{ik} \tag{8}$$

mit

$$\psi_i = \sigma_i + \varphi_i \tag{9}$$

und betrachten ψ_i anstatt φ_i als freien Vektor. Die Integration der Feldgleichungen ist also auf die Integration der selbstadjungierten Gleichung (8) mit gegebener rechter Seite zurückgeführt. Dabei muß im Resultat wieder ein freier Vektor auftreten. Wir haben die Integration der Feldgleichungen mit Hilfe des Machschen Prinzips durchgeführt. In der Lösung erschien der Vektor Φ_i, den wir als Vektorpotential interpretierten. Setzen wir die gefundene Lösung[2]) in die Gleichung (8) ein, so ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Φ_i und ψ_i[3]):

$$\Delta \Phi_i + R_i^a \Phi_a = \psi_i, \tag{10}$$

wofür wir auch schreiben können:

$$\Delta \Phi_i + R_i^a \Phi_a - \sigma_i = \varphi_i. \tag{11}$$

---

[1]) l. c., Gleichung (24).

[2]) l. c., Gleichung (34) bis (36).

[3]) In einer früheren Arbeit des Verfassers (ZS. f. Phys. **32**, 163, 1925), in der der korrespondierende Prozeß im Hinblick auf das Wirkungsprinzip der Einsteinschen Gravitationsgleichungen durchgeführt wurde, befindet sich ein Vorzeichenfehler. In den Gleichungen (31) und (32) dieser Arbeit muß es richtig heißen:

$$\Phi_i = {}^1/_2 (\Delta \Psi_i + R_i^s \Psi_s).$$

Herr H. P. Robertson (Princeton-University) hat unabhängig vom Verfasser diesen Vorzeichenfehler bemerkt. Er hat auch unter Anwendung dieser Gleichungen für das vorliegende Problem die Gleichungen (14) und (15) für das Vektorpotential abgeleitet.

Solange also Φ_i ein freier Vektor ist, haben wir unsere Feldgleichungen (1) nicht erfüllt, sondern nur das erweiterte System (5). Wir denken uns nun für v_{ik} und u_{ik} ihre aus der Hamiltonschen Funktion abgeleiteten Werte eingesetzt. Die Integration der Feldgleichungen mit dem freien Vektor Φ_i läßt uns R_{ik} bestimmen, vorerst nur als einen symmetrischen Tensor zweiter Ordnung, der erst dann wirklich zum Krümmungstensor wird, wenn die Divergenzgleichung erfüllt ist. Diese Bedingung liefert die vektorielle Bestimmungsgleichung für den bis jetzt unbestimmt gewesenen Vektor Φ_i.

Gleichzeitig damit werden nun automatisch auch unsere Feldgleichungen erfüllt. Wir wissen nämlich, daß jedes aus einem Hamiltonschen Prinzip abgeleitete Feldgleichungssystem einer Identität gehorcht. Es verschwindet nämlich die Divergenz der linken Seite identisch. Wir setzen dabei voraus, daß die Feldgleichungen auf Null reduziert sind. Wenden wir dieses allgemeine Theorem für unseren Fall an, so ergibt sich

$$\operatorname{div}\left[\overline{D}\,(u_{ik}) - 2\,v_{ik}\right] = 0, \tag{12}$$

wenn für u_{ik} und v_{ik} ihre aus dem Hamiltonschen Prinzip folgenden Werte eingesetzt werden. Das liefert für den Vektor φ_i die Bedingung

$$\Delta\,\varphi_i - R_i^a\,\varphi_a = 0, \tag{13}$$

also gerade die Gleichung, von der wir vorausgesetzt haben, daß sie keine von Null verschiedene Lösung besitzt. Es verschwindet also φ_i und unsere Feldgleichungen sind nunmehr erfüllt.

So bringt die bestimmende Differentialgleichung für Φ_i gleichzeitig die Erfüllung des Impulsenergiesatzes und die Erfüllung der Feldgleichungen mit sich.

Die letztere Eigenschaft gestattet aber, daß wir die bestimmende Differentialgleichung, der Φ_i gehorcht, auch explizit angeben können. Setzen wir in Gleichung (11) $\varphi_i = 0$, so ergibt sich:

$$\Delta\,\Phi_i + R_i^a\,\Phi_a = \frac{\partial\,u_i^a}{\partial\,x_a}. \tag{14}$$

Betrachten wir nun die Ausdrücke für u_{ik}, die aus dem von uns in Anwendung gebrachten Hamiltonschen Prinzip folgen. Sie sind in den Gleichungen (13) und (17) der früheren Arbeit enthalten, entsprechend den beiden Invarianten H_1 und H_2. Die Divergenz von u_{ik} verschwindet in beiden Fällen, wenn wir unser intermediäres Integral $R = \text{const}$ berück-

sichtigen. Wir erhalten somit folgende Gleichung als Bestimmungsgleichung für das Vektorpotential:

$$\Delta \Phi_i + R_i^a \Phi_a = 0. \tag{15}$$

Wir haben unsere Feldgleichungen in der integrierten Form zu ergänzen durch die fundamentale Gleichung (15): *die Feldgleichung für das Vektorpotential.* Es existieren 10 + 4 Fundamentalgrößen: der Krümmungstensor R_{ik} und das Vektorpotential Φ_i. Es bestehen andererseits 10 + 4 Gleichungen: die Integration der Feldgleichungen mit Hilfe des Vektors Φ_i (10 Gleichungen) und die Bestimmungsgleichung für diesen Vektor Φ_i (4 Gleichungen). Wir können die letztere Gleichung, gegeben durch (15), auch als Ausdruck des Impulsenergiegesetzes betrachten. Denn zur Befriedigung dieses Gesetzes benötigen wir keine weiteren Bedingungen.

Bemerkenswert ist der Vorzeichenwechsel zwischen den Gleichungen (13) und (15). Von der Gleichung (13) war vorausgesetzt, daß sie keine Eigenlösungen besitzt. Die Gleichung (15) unterscheidet sich nur im Vorzeichen des zweiten Terms, diese Gleichung *soll* aber Eigenlösungen haben. Ihre Eigenlösungen sollen die materiellen Elementarpartikel repräsentieren.

Wir können jedoch diese Gleichung nicht unabhängig von den metrischen Größen betrachten. Es ist eine enge Kopplung da zwischen Metrik und Vektorpotential. Die Metrik wird durch das Vektorpotential bestimmt, auf der anderen Seite hängt die Bestimmungsgleichung für das Vektorpotential selbst von der Metrik ab. Insbesondere gehen in sie in ausschlaggebender Weise die Krümmungsgrößen R_{ik} ein, die in sukzessiver Näherung mit Hilfe der Φ_i ausgedrückt werden können. Es bleibt darum auch der Amplitudenfaktor nicht frei, der sonst bei den Eigenlösungen einer linearen Differentialgleichung freibleibt. Die Gleichung (15) ist in Wirklichkeit als eine sehr komplizierte nichtlineare Differentialgleichung aufzufassen.

Die Gleichung (15), die Feldgleichung des Vektorpotentials, erweist nicht nur unmittelbar die Berechtigung der Bezeichnung „Vektorpotential", wir können aus ihr unmittelbar auch eine weitere Eigenschaft des Vektorpotentials, den Erhaltungssatz, ableiten. Bilden wir die Divergenz der Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial x_a}(\Delta \Phi^a + R^{a\,a} \Phi_a) = 0, \tag{16}$$

so ergibt eine leichte Umformung durch Vertauschen der Differentiationen die Beziehung

$$\Delta \frac{\partial \Phi^a}{\partial x_a} = 0 \tag{17}$$

und von dieser Gleichung hatten wir vorausgesetzt, daß die einzige Eigenlösung eine Konstante ist. Indem wir diese Konstante aus plausiblen Gründen auf Null normieren[1]), erhalten wir

$$\frac{\partial \Phi^{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} = 0, \tag{18}$$

die Divergenzgleichung des Vektorpotentials, die streng im ganzen Raum erfüllt ist.

Der Vorzeichenwechsel zwischen den Gleichungen (13) und (15) hat folgende grundlegende Konsequenz. Bilden wir statt der symmetrischen Kombination $\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}$ die *antisymmetrische*

$$F_{ik} = \frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}, \tag{19}$$

so ist die fundamentale Gleichung für das Vektorpotential äquivalent mit der Gleichung

$$\operatorname{div} F_{ik} = 0, \tag{20}$$

wenn wir die Divergenzgleichung (18) des Vektorpotentials hinzufügen. Da ferner infolge (19) auch für die „duale Feldstärke" F^{*}_{ik} die Divergenzgleichung gilt:

$$\operatorname{div} F^{*}_{ik} = 0, \tag{21}$$

so erhalten wir für den antisymmetrischen Tensor F_{ik}, den wir als elektromagnetische Feldstärke zu betrachten haben, das *vollständige System der Maxwellschen Gleichungen ohne jede Modifikation*. Wir können nun auch den symmetrischen Tensor

$$S_{ik} = F_i^{\alpha} F_{k\alpha} - \tfrac{1}{4} F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} g_{ik} \tag{22}$$

einführen, den „Maxwellschen Spannungs-Energie-Tensor", auch seine Divergenz verschwindet *streng*:

$$\operatorname{div} S_{ik} = 0 \tag{23}$$

als Folge der Maxwellschen Gleichungen, so daß das gesamte Fundament der Maxwellschen Theorie in unveränderter Form wieder erscheint.

Es ist sehr überraschend, eine solche unvermutete Verknüpfung zu finden zwischen der auf symmetrische Größen aufgebauten Riemannschen Geometrie und der auf antisymmetrische Größen aufgebauten Maxwellschen Theorie. Der Elektromagnetismus erscheint also nicht nur in Näherung, sondern sogar *streng* in der bisherigen Form, eingebaut in die Riemannsche Geometrie. Diese Tatsache könnte man gleichzeitig als arge

[1]) Siehe l. c. S. 161.

Enttäuschung empfinden und als entscheidendes Moment *gegen* die Theorie ins Feld führen. Denn wir haben längst unseren Glauben an die Maxwellschen Gleichungen als *strenge* Formulierung von Feldgesetzen verloren, da sie gegenüber den atomistischen Prozessen versagen. Wir müssen jedoch bedenken, daß die elektromagnetischen Größen in diesem Aufbau keine selbständigen Gebilde sind, sondern als Hilfsgrößen des metrischen Feldes erscheinen und nicht ohne Beziehung zu der durch sie erzeugten Riemannschen Metrik herangezogen werden dürfen. Die Wechselwirkung zwischen elektrischem Feld und Metrik ist von ausschlaggebender Bedeutung. Diese Wechselwirkung ist aber von den bisherigen Ansätzen *durchaus verschieden* und kann zu wesentlich neuen Folgerungen führen. Insbesondere scheint es notwendig zu sein, an Stelle von stationären Lösungen Felder von *pulsierendem* Charakter für die Konstitution des Elektrons verantwortlich zu machen. Im Hinblick auf die quadratische Form der fundamentalen Wirkungsfunktion könnte das elektrostatische Feld möglicherweise als quadratischer Effekt superponierter Wellenfelder aufzufassen sein.

Obwohl es sicherlich verfrüht wäre, nach quantenmechanischen Zusammenhängen zu suchen, da die ganze Struktur der hier verfolgten Theorie „reaktionär" ist und den üblichen Konzeptionen der Quantenmechanik widerspricht, möge doch auf eine gewisse formale Analogie hingewiesen sein. Die Gleichung für das Vektorpotential ist dem Typus nach mit einem Schrödingerschen Eigenwertproblem verwandt. Insbesondere, wenn wir in Betracht ziehen, daß für R_{ik} in erster Näherung nicht Null, sondern $\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}$ zu setzen ist. Der Abfall dieses Faktors hat allerdings einen anderen Charakter als die potentielle Energie in der Schrödingerschen Gleichung. Betrachten wir aber den wechselseitigen Einfluß der Teilchen, so ist für R_{ik} das *quadratische* Glied w_{ik} [1]) heranzuziehen. Für diese Größe gilt in erster Näherung eine Poissonsche Gleichung vom Typus

$$\Delta w_{ik} = (\Phi_\alpha \Phi_\beta), \tag{24}$$

wo mit $(\Phi_\alpha \Phi_\beta)$ nur angedeutet ist, daß es sich um quadratische Terme in Φ_i handelt. Es hat also w_{ik} außerhalb des innersten Gebietes in der Tat den Charakter $1/r$ und ist auch proportional zu e^2. Die Tatsache, daß einer Größe zweiter Ordnung der Vorrang gegeben werden soll über das lineare Glied, erscheint nicht so unwahrscheinlich in zentralen Gebieten, wo eine Umkehr der Größenordnungen in der Tat stattfinden kann. Vielleicht sind diese Vermutungen auch verfehlt und der Zusammenhang

[1]) l. c., Gleichung (46a).

ist auf einer ganz anderen Ebene zu erwarten, insbesondere mit Rücksicht auf den statistischen Charakter der Quantenmechanik.

Nachtrag. Die Eigenlösungen der Maxwellschen Gleichungen sind auch noch im gekrümmten Riemannschen Raum mit Eigenschaften behaftet, die es unmöglich machen, ein elektrisches Elementarteilchen auf diese Weise zu repräsentieren. Mit Rücksicht auf den antisymmetrischen Charakter von F_{ik} kann man die Divergenzgleichung (20) als eine Summe von Differentialquotienten schreiben:

$$\frac{\partial \sqrt{g} F^{i\alpha}}{\partial x_\alpha} = 0 \tag{25}$$

Wir betrachten nun insbesondere die Gleichung mit dem Index $i = 4$. In dieser Gleichung erscheinen nur *räumliche* Differentiationen. Denken wir uns um das Teilchen eine Fläche gelegt, die das Teilchen ganz umschließen soll. Integrieren wir im ganzen Innern dieser Fläche unter Anwendung der Gaussschen Integraltransformation. Es ergibt sich so das Verschwinden folgenden Oberflächenintegrals:

$$\int \sqrt{g} F^{4\alpha} \nu_\alpha dS = 0, \tag{26}$$

dS ist das Flächenelement, ν_i die Normale. Wir können die Fläche sicher soweit hinausschieben, daß die Metrik praktisch euklidisch geworden sein soll. Dann ist aber das linksstehende Integral, gebildet in einem System, in dem das Teilchen momentan ruht, nichts anderes als die elektrische *Ladung*. Die Eigenlösungen der Maxwellschen Gleichungen sind also auch im Riemannschen Raum generell ladungslos, sie haben immer Dipolcharakter, auch ohne Stationarität der Lösung zu verlangen.

Eine Überprüfung der Ableitung der Grundgleichungen zeigt an *einer* Stelle eine Annahme, die unbewiesen ist und *nicht* aus der inneren Struktur der Theorie folgt, vielmehr als willkürliche Einschränkung zu betrachten ist. Wir erwähnten, daß das „Machsche Prinzip" eine Ausnahme zuläßt. Eine Verbiegung der Metrik von der Form

$$\gamma_{ik} = \lambda g_{ik} \tag{27}$$

ist mit keiner Materieerzeugung verbunden. Wir haben dabei λ als eine *Konstante* betrachtet. Tatsächlich ist für λ nur die Differentialgleichung

$$\Delta \lambda = 0 \tag{28}$$

vorgeschrieben. Die Annahme, daß diese Gleichung außer $\lambda = \text{const.}$ keine regulären Lösungen besitzen soll, ist keineswegs eine notwendige Annahme. Unser Variationsintegral (3) verschwindet auch ohne eine solche Annahme, da bei unserer Wahl der Hamilton-Funktion $v_a^a = 0$ ist, so daß unser zu variierendes Integral nicht nur von einem konstanten Maßstabs-

faktor unbeeinflußt bleibt, sondern auch von einem *variablen* Faktor, sofern dieser nur keine Materie erzeugt, was nur die Erfüllung der Gleichung (28) verlangt. Für das Bestehen der Feldgleichungen ist die Forderung, die Gleichung (28) sollte *nur* die Lösung $\lambda = \text{const.}$ zulassen, keineswegs erforderlich. Sicherlich hat die Gleichung (28), wie man leicht beweisen kann, keine anderen *statischen* Lösungen. Aber dynamische Lösungen auszuschließen, ist eine Einschränkung, die wir nicht innerlich stützen können. Wir wollen diese Einschränkung *fallen lassen*, müssen dabei allerdings auch auf unsere beiden intermediären Integrale $R = \text{const.}$ und die Divergenzgleichung des Vektorpotentials verzichten. Diese sind im Falle von pulsierenden Feldern nur für den *stationären* Anteil des *zeitlichen Mittelwertes* gültig zu betrachten, nicht mehr für die Momentanwerte.

Das Aufheben der genannten einschränkenden Forderung bringt folgende Änderungen an den Grundgleichungen mit sich. Wir betrachten vorerst unsere Feldgleichungen in der Form (46a) und (46b) der ersten Arbeit. Die erste Gleichung kann unverändert beibehalten werden, nur haben wir die „kosmologische Konstante" λ nicht mehr als Konstante zu betrachten, sondern als eine Funktion, die der Gleichung (28) unterworfen ist. In der zweiten Gleichung müssen wir an Stelle der Konstanten μ die Konstante C der Hamiltonschen Funktion beibehalten. Wir haben also unsere Feldgleichungen in folgender Form zu schreiben:

$$R_{ik} + \lambda g_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}\right) + w_{ik}, \tag{29a}$$

$$E(w_{ik}) = 2[R_i^a R_{ka} - \tfrac{1}{4} R_{a\beta} R^{a\beta} g_{ik} + \\ + C R(R_{ik} - \tfrac{1}{4} R g_{ik}) + P_{ika} \Phi^a] \tag{29b}$$

Wir gehen nun zur Betrachtung der Gleichung für das Vektorpotential über. Hier tritt eine wesentliche Erweiterung auf, da nunmehr eine „rechte Seite" erscheint, also ein „elektrischer Strom". Setzen wir in Gleichung (14) der vorliegenden Arbeit den Wert von μ_{ik} ein, wie er sich aus der Hamiltonschen Funktion H_1 und H_2 ergibt, so erscheint die konstituierende Gleichung des Vektorpotentials nunmehr in folgender Form:

$$\Delta \Phi_i + R_i^a \Phi_a = (1 + 2C) \frac{\partial R}{\partial x_i}. \tag{30}$$

Der „Strom" erscheint also als Gradient einer skalaren Funktion. Auch in den Maxwellschen Gleichungen erscheint nunmehr eine rechte Seite, indem wir an Stelle von (20) folgende Beziehung erhalten:

$$\operatorname{div} F_{ik} = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \tag{31}$$

wo wir die Skalare φ eingeführt haben durch Setzen von

$$\varphi = (1+2C)R - \frac{\partial \Phi^a}{\partial x_a}. \tag{32}$$

Die rechte Seite der Gleichung (31) ist der eigentliche „Strom" der Maxwellschen Theorie. Er ist, wie wir aus (32) erkennen, etwas verschieden von der rechten Seite der Gleichung für das Vektorpotential, da die Divergenz von Φ_i nunmehr nicht notwendigerweise verschwindet. Auch dieser Strom ist aber der Gradient einer Skalaren.

Betrachten wir die erweiterten Maxwellschen Gleichungen (31) in einem euklidischen Kontinuum. Wir benutzen die üblichen Bezeichnungen der dreidimensionalen Vektoranalysis und die übliche Zuordnung des antisymmetrischen Tensors F_{ik} zur elektrischen und magnetischen Feldstärke E und H. Wir messen die Zeit in natürlichen Einheiten, setzen also die Lichtgeschwindigkeit $c = 1$. Das System (31), ergänzt durch das System (21), das unverändert geblieben ist, erscheint nunmehr in folgender Form:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial t} - \operatorname{rot} H &= \operatorname{grad}\varphi, \\ \operatorname{div} E &= \frac{\partial \varphi}{\partial t}; \end{aligned}\right\} \tag{33 A}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial t} + \operatorname{rot} E &= 0, \\ \operatorname{div} H &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{33 B}$$

Diese Gleichungen lassen sich bei Einführung des komplexen Vektors

$$F = H + iE \tag{34}$$

in folgender komplexer Form zusammenfassen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F}{i\partial t} - \operatorname{rot} F - \operatorname{grad}\varphi &= 0, \\ \operatorname{div} F + \frac{\partial \varphi}{i\partial t} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

In dieser Gleichung können wir die Skalare φ ebenso als Feldgröße betrachten, wie den Vektor F. In unserem Falle ist φ eine *reelle* Größe (Fehlen des magnetischen Stromes). Lassen wir einen Augenblick auch *komplexe* Werte für φ gelten, so haben wir vier komplexe Gleichungen für vier komplexe Funktionen, das System hat also gerade das richtige Maß der Bestimmtheit. Es ist ein *selbstadjungiertes* System, wie man leicht zeigen kann, während die Maxwellschen Gleichungen *überbestimmt* und darum nicht selbstadjungiert sind. Das Gleichungssystem (35) ist äquivalent der

von Dirac für das Elektron aufgestellten Gleichung, falls kein äußeres Feld da ist und die Masse des Elektrons gleich Null gesetzt wird[1]). Dieser Zusammenhang deutet darauf hin, daß wir sowohl die Störung durch ein äußeres Feld, wie auch die „Masse" als *metrischen* Effekt zu deuten haben, was sowieso naheliegend ist.

In unserem Falle, wo φ reell sein muß, haben wir nicht dieses Maß der Freiheit, da immer noch eine Überbestimmung besteht. Wir haben acht Gleichungen zu erfüllen für sieben Größen. Aber die Überbestimmung der Maxwellschen Gleichungen ist doch soweit aufgehoben, daß jetzt schon freie Ladungen auftreten können.

Die Gleichung (28) hat bestimmt keine *statische* Eigenlösung außer einer Konstanten. Der Strom verschwindet also bei statischen Verhältnissen, damit auch die Möglichkeit einer freien Ladung. Sollten die Feldgleichungen reguläre statische Lösungen zulassen, so ist eine solche Lösung mit Sicherheit *ladungsfrei*. Das heißt, wir würden ein *reines Gravitationsfeld* ohne elektrisches Feld vor uns haben, entsprechend dem Feld eines „Neutrons". In der Natur scheint so ein Gebilde nicht vorzukommen. Wir haben gewisse mathematische Anhaltspunkte, die Möglichkeit statischer Eigenlösungen der Feldgleichungen in der Tat in Zweifel zu ziehen. Doch kann diese Frage vorerst nicht entschieden werden.

Das Ergebnis, daß eine Ladung notwendigerweise mit Nichtstationarität verbunden sein muß, läßt zweierlei Ausblicke zu. Die eine Möglichkeit, die wir ins Auge fassen können, ist, die Welt als „quasistatisch" zu vermuten, d. h. eine sehr *langsame* Abhängigkeit der metrischen Größen von der Zeit vorauszusetzen, wie sie z. B. die Expansion des mittleren Krümmungsradius der Welt ist. Die elektrischen Größen wären dann mit kosmologischen Größen gekoppelt, da das Auftreten der elektrischen Ladung durch diese schwache Nichtstationarität bedingt wäre. Die andere weit plausiblere Möglichkeit ist, eine *starke* zeitliche Abhängigkeit zu vermuten, die aber bestimmt nicht einseitig gerichtet sein kann, da sonst die Welt nicht mit solcher Annäherung euklidisch sein könnte, wie sie es im Durchschnitt sicherlich ist. Es müßte also eine *Pulsation* der metrischen Größen zu erwarten sein, die auch die Materie zum Mitpulsieren erregen würde, wobei negative und positive Elementarteilchen möglicherweise als „ in der Phase" bzw. „gegen die Phase" schwingend aufzufassen wären. Wir können über diese Möglichkeiten nicht entscheiden, solange wir keine expliziten Eigen-

[1]) Siehe eine diesbezügliche Untersuchung des Verf. in ZS. f. Phys. **57**, 447, 1929; insbesondere Gleichung (21a).

lösungen besitzen, deren Konstruktion jedoch vorerst mit erheblichen mathematischen Schwierigkeiten verknüpft zu sein scheint.

Nach dem neu gewonnenen überraschenden Zusammenhang zwischen Riemannscher Geometrie und Maxwellschen Gleichungen, der in der konstituierenden Gleichung (14) des Vektorpotentials zum Ausdruck kommt, kann kaum noch ein Zweifel bestehen, daß der hier entwickelte Lösungsversuch, Elektrizität und Gravitation gemeinsam als Ausfluß eines metrischen Problems zu betrachten, die direkteste Weiterführung bildet der fundamentalen Entdeckung Einsteins: der allgemeinen Relativitätstheorie von 1916. Wir haben erkannt, daß der Elektromagnetismus eine innere Eigenschaft der Riemannschen Geometrie bildet, eine Folge des fundamentalen Erhaltungssatzes des Krümmungstensors. Wenn wir diese Geometrie durch Feldgleichungen charakterisieren wollen, und zwar durch Feldgleichungen für den von Einstein in seiner grundlegenden Bedeutung erkannten Krümmungstensor R_{ik}, so genügt diese allgemeine Voraussetzung, verbunden mit dem Postulieren eines Hamiltonschen Prinzips als Regulativ der Feldgleichungen, um das Erscheinen der Maxwellschen Gleichungen zu beweisen. Denn bei der Integration der Feldgleichungen — und das ist primär die Bestimmung der „Materie", die erst sekundär die Metrik erzeugt — stellt sich ein Vektor Φ_i ein, für den eine Differentialgleichung gilt, die das ganze System der Maxwellschen Gleichungen in unveränderter Form zur Folge hat. Der „elektrische Strom" dieser Gleichungen wird dabei durch metrische Größen bestimmt.

Bis zu diesem Punkt ist das Wirkungsprinzip noch gar nicht eingeschränkt, es wird nur seine Existenz und sein Aufbau aus den R_{ik} vorausgesetzt. Die Spezifikation der Hamiltonschen Funktion als *quadratische* Funktion der R_{ik} auf Grund der Forderung der „Eichinvarianz" ist nunmehr ein so natürlicher Gesichtspunkt, daß diese Möglichkeit von Anfang an in Betracht gezogen wurde, und zwar in den Untersuchungen von H. Weyl[1]). Ich habe das beim Abfassen meiner ersten Arbeit leider übersehen, da ich die Weylschen Betrachtungen immer nur vom Aspekt der mir fremden *Erweiterung* des Riemannschen Rahmens beurteilt habe. Weyl benutzte insbesondere die Invariante R^2, aus der er unter Hinzufügung der Bedingung $R = \text{const.}$ die Einsteinschen Gravitationsgleichungen, erweitert um das kosmologische Glied, ableitete. Er zog ferner die Invariante $R_{\alpha\beta\gamma\delta}R^{\alpha\beta\gamma\delta}$ in Betracht, die mathematisch als die natür-

[1]) Berl. Ber. 1918, S. 465; Ann. d. Phys. **59**, 133, 1919; Math. ZS. **2**, 411, 1918.

lichste skalare Charakterisierung der Abweichung vom Euklidischen erschien. W. Pauli[1]) hat sich mit den aus dieser Invarianten hervorgehenden Feldgleichungen näher beschäftigt.

Der Grund, weshalb diese Untersuchungen nicht weiter gediehen sind und zu keinem Fortschritt führten, lag an zwei Momenten. Einerseits war es entmutigend, daß man zumindest drei anscheinend gleichberechtigte Invarianten zur Verfügung hatte: R^2, $R_{\alpha\beta}R^{\alpha\beta}$, $R_{\alpha\beta\gamma\delta}R^{\alpha\beta\gamma\delta}$, ohne ein plausibles Auswahlprinzip zwischen ihnen zu besitzen. Andererseits erscheinen diese Gleichungen, solange man ihre innere Struktur nicht versteht, als Differentialgleichungen vierter Ordnung für die g_{ik}, von einer Kompliziertheit, die für jede weitere Schlußfolgerung ungeeignet ist[2]).

Beide Schwierigkeiten sind durch die neue Auffassung der Feldgleichungen behoben. Wir erwarten Feldgleichungen für den Tensor R_{ik}, den wir als fundamentalen Krümmungstensor der Riemannschen Geometrie ansprechen. Die dritte Invariante scheidet demzufolge aus, da sie nicht auf R_{ik} reduzierbar ist. Es bleiben nur die beiden Invarianten R^2 und $R_{ik}R^{ik}$ übrig, die in ihrer Dualität sehr gut die Dualität der beiden Grundphänomene: Gravitation und Elektrizität wiedergeben. Ferner bringt die Behandlung der Feldgleichungen als Bestimmungsgleichungen für die R_{ik}, aus denen erst sekundär die Metrik bestimmt wird, eine neue Art der Integration mit sich. Dabei erscheint ganz automatisch das Vektorpotential, das den ganzen Elektromagnetismus zur Folge hat.

Es sei zum Schluß auf einen eigentümlichen Zusammenhang zwischen metrischen Größen und Vektorpotential hingewiesen. Die Feldgleichungen erscheinen in der Form (29a) und (29b), entsprechend den beiden Stufen der Integration. Die Integration der zweiten Gleichung ergibt den Krümmungstensor, die Integration der ersten Gleichung die Metrik. Die erste Integration hat die Eigentümlichkeit, daß der Differentialoperator $E(w_{ik})$ ein nicht durch innere Identitäten gebundener „freier" Operator ist, bei der in jeder Gleichung nur eine unbekannte Funktion in ihren zweiten Ableitungen auftritt. Ein ganz analoger Prozeß läßt sich nun auch für die *zweite* Integration durchführen: die Bestimmung der Metrik aus der Krümmung. Wir schreiben den Einsteinschen Krümmungstensor zu diesem Zwecke in einer etwas modifizierten Form, die Verf. in früheren

---

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 742, 1919. Auf diese Arbeit hat mich Herr H. Weyl gelegentlich eines persönlichen Zusammentreffens noch vor längerer Zeit aufmerksam gemacht.

[2]) Verf. hatte schon seit Jahren die allgemeine Form der Gleichungen aufgestellt, ohne über die formalen Ansätze hinauszukommen.

Untersuchungen über die Einsteinschen Gravitationsgleichungen öfters in Anwendung gebracht hat[1]):

$$R_{ik} = K_{ik} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_i}{\partial x_k} + \frac{\partial V_k}{\partial x_i}\right), \tag{36}$$

K_{ik} ist kein wirklicher Tensor, ebensowenig wie V_i ein wirklicher Vektor ist, obwohl er in (36) kovariant differenziert werden soll. V_i ist eine „vektorartige Größe", die in ihren kontravarianten Komponenten folgendermaßen definiert ist:

$$V^i = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, g^{i\alpha}}{\partial x_\alpha}. \tag{37}$$

Für die „tensorartige Größe" K_{ik} wollen wir in Analogie zu $E(w_{ik})$ die Bezeichnung $K(g_{ik})$ schreiben, indem wir auch diesen Differentialausdruck als Differential*operator* betrachten. Es ist

$$K(g_{ik}) = \frac{1}{2} \Delta g_{ik} + \frac{1}{2} \frac{\partial g_{i\mu}}{\partial x_\nu} \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \frac{\partial g_{k\mu}}{\partial x_\nu} \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x_i} + \Gamma^\nu_{i\mu} \Gamma^\mu_{k\nu}, \tag{38}$$

wo wir Δ als Bezeichnung für den skalaren, *nicht kovariant gebildeten* Laplaceschen Operator eingeführt haben:

$$\Delta = g^{\mu\nu} \frac{\partial^2}{\partial x_\mu \partial x_\nu}, \tag{39}$$

während Δ für den entsprechenden *kovarianten* — also mit den ∂ gebildeten — Operator reserviert bleiben soll, wie er z. B. im kovarianten Differentialausdruck $E(w_{ik})$ auftritt. Der Differentialoperator $K(g_{ik})$ ist kein kovarianter, sonst aber in voller Analogie zu $E(w_{ik})$ ebenfalls ein unabhängiger, von inneren Identitäten freier Operator, bei dem in jeder Gleichung jeweils nur *ein* g_{ik} mit seinen zweiten Ableitungen vorhanden ist.

Über die vektorielle Größe V_i kann man insofern verfügen, als die Gleichungen allgemein kovariant sind und eine Verfügung über V_i nur das *Koordinatensystem* festlegt, gerade weil V_i kein wirklicher Vektor ist. Zur Integration der Einsteinschen Gravitationsgleichungen ist es z. B. zweckmäßig und natürlich, die vektorielle Größe V_i, die wir kurz als „Normierungsvektor" bezeichnen wollen, auf Null zu normieren. Dann läßt sich die Integration der Gleichungen durch sukzessive Integration durchführen, aufgebaut auf den freien Differentialoperator $K(g_{ik})$[2]).

---

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **44**, 773, 1927; Gleichung (5).
[2]) Vgl. Phys. ZS. **23**, 537, 1922; ZS. f. Phys. **13**, 7, 1923.

Dieselbe Betrachtung, angewendet auf unser Problem, führt nun zu einer *anderen* Normierung des Koordinatensystems. Die Gleichung (29a) läßt sich unter Einführung von $K(g_{ik})$ folgendermaßen schreiben:

$$K(g_{ik}) = \frac{1}{2}\frac{\partial(\Phi_i - V_i)}{\partial x_k} + \frac{1}{2}\frac{\partial(\Phi_k - V_k)}{\partial x_i} + w_{ik} - \lambda g_{ik}. \quad (40)$$

Wir erkennen, daß die natürliche Normierung unseres Koordinatensystems nur sein kann:

$$\Phi_i - V_i = 0, \quad (41)$$

also

$$\Phi_i = V_i. \quad (42)$$

Die Feldgleichungen erscheinen dann in folgender Form, die wir als die „kanonische Form" bezeichnen wollen:

$$k(g_{ik}) = w_{ik} - \lambda g_{ik}, \quad (43a)$$

$$E(w_{ik}) = 2[R_i^a R_{ka} - \tfrac{1}{4} R_{\alpha\beta} R^{\alpha\beta} g_{ik} + CR(R_{ik} - \tfrac{1}{4} R g_{ik}) + P_{ika} V^a] \quad (43b)$$

mit den Zusatzbedingungen

$$\Delta\lambda = 0, \quad (44)$$

$$\Delta V_i + R_i^a V_a = (1 + 2C)\frac{\partial R}{\partial x_i}. \quad (45)$$

Wir erkennen also, daß im natürlichen Koordinatensystem der Normierungsvektor mit dem Vektorpotential identisch wird. In den natürlichen Koordinaten kann somit das Vektorpotential aus den g_{ik} und deren ersten Ableitungen *explizit* in der Form (37) angegeben werden. Ebenso erscheint dann die elektromagnetische Feldstärke explizit ausgedrückt in den g_{ik} und deren ersten und zweiten Ableitungen. Daß man aus den g_{ik} und deren ersten und zweiten Ableitungen einen antisymmetrischen Tensor bilden kann, liegt daran, daß wir in einem *bestimmten*, entsprechend normierten Koordinatensystem sind. Die kanonischen Gleichungen gelten *nur* in den natürlichen Koordinaten und sind nicht allgemein kovariant.

Purdue University, Dept. of Math.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl Oxyde.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1932.)

Es werden die Dielektrizitätskonstanten der Oxyde von Mg, Ba, Al, Ce, Zr, Th, Ta, Sb, Bi, Cr in Pulverform nach der Mischmethode bei Hochfrequenz gemessen. — Am Beispiel des Al_2O_3 wird gezeigt, daß aus der wässerigen Lösung gefälltes Al_2O_3 eine maximale Dielektrizitätskonstante in Verbindung mit einer minimalen Dichte hat, und daß bei wiederholtem Sintern mit steigender Sinterungstemperatur die Dielektrizitätskonstante abnimmt und einem Mindestwert, die Dichte zunimmt und einem Höchstwert zustrebt. Es ist sehr bemerkenswert, daß die elektrolytisch erzeugte Al_2O_3-Sperrschicht einer Aluminiumanode die minimale, dem höchsten Sintern entsprechende Dielektrizitätskonstante hat, ein Zeichen, daß das so gebildete Oxyd eine hohe Dichte hat, was im Einklang mit der beobachteten, außergewöhnlich großen Härte steht. — Bei einigen Oxyden höherer Ordnungszahl sinkt ε bis auf das Quadrat des Brechungsindex. Bei den meisten liegt es wesentlich darüber. — Die Ordnungszahl des Metalls ist einer der die molekulare Dielektrizitätskonstante bedingenden Parameter. Mit steigender Ordnungszahl nimmt sie zu. Diese Zunahme wird aber durch andere Parameter zu einer unregelmäßigen.

Fajans und Joos[1]) haben zuerst gezeigt, welche Zusammenhänge zwischen Molekularrefraktion und dem periodischen System der Elemente bestehen. Die Untersuchungen sind in dem Buche von de Boer und van Arkel „Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung“[2]) mit den seitdem erzielten Fortschritten zusammengestellt.

Ähnliche Untersuchungen konnten bisher über die molekulare Dielektrizitätskonstante nicht angestellt werden, weil fast überhaupt keine brauchbaren Werte vorhanden waren. Es wurde deshalb der Plan gefaßt, systematisch die Dielektrizitätskonstanten definierter fester Salze, Oxyde, Sulfide usw. zu messen, um mit Hilfe dieser Messungen dann gesetzmäßige Zusammenhänge zu finden. Die vorliegende Arbeit ist der erste Schritt in dieser Richtung.

Die Messungen stießen auf ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten, die auch wohl die Ursache dafür sind, daß noch so wenig brauchbare Werte existieren. Nur in den seltensten Fällen ist es möglich, die zu untersuchenden

[1]) K. Fajans u. G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.
[2]) Leipzig, S. Hirzel, 1931.

Stoffe in Plattenform zu bringen. Fast stets müssen Pulver untersucht werden. Es bleibt dann nur die Wahl zwischen der Methode der aus Pulvern gepreßten Platten, der sehr große Mängel anhaften, und der Mischmethode, bei der das zu untersuchende Pulver in ein Gemisch dielektrischer Flüssigkeiten verschiedener Dielektrizitätskonstante geschüttet und das Mischungsverhältnis der Flüssigkeit so lange geändert wird, bis beim Hineinschütten des Pulvers die Dielektrizitätskonstante sich nicht mehr ändert. Auch diese Methode hat mit wesentlichen Schwierigkeiten infolge der Löslichkeit der zu untersuchenden Stoffe in den Flüssigkeiten zu kämpfen.

Die vorliegende Veröffentlichung enthält die Ergebnisse der Untersuchung von elf Metalloxyden, bei denen die Überwindung dieser Schwierigkeiten gelang.

Die dieser Veröffentlichung folgende Untersuchung von Schupp gibt die Werte für 20 verschiedene Salze. Da in ihr die Methode kritisch und ausführlich untersucht worden ist, sei zur Vermeidung von Doppelbeschreibungen im wesentlichen auf diese Arbeit verwiesen und hier nur angegeben, wie weit andere Wege eingeschlagen worden sind.

1. Vorbehandlung der Oxyde.

Die Oxyde wurden bis auf Ta_2O_5, das von der Firma Siemens & Halske A.-G. in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde, von der Firma Kahlbaum in reinster Form bezogen. Sämtliche Oxyde wurden vor der Verwendung in geeigneter Weise geglüht.

Eine große Schwierigkeit ergab sich bei MgO und ZnO. Bei beiden Oxyden machte es fast überhaupt keinen Unterschied, ob die Oxyde den Flüssigkeiten zugefügt wurden oder nicht, einerlei, wie die Dielektrizitätskonstante der Mischung war. Als Ursache wurde der Umstand erkannt, daß beide Oxyde derart voluminös waren, daß es unmöglich war, merkliche Mengen zwischen die Kondensatorplatten zu bekommen. Bei MgO wurde diese Schwierigkeit dadurch überwunden, daß Herr Dr. Wiegand der Osram-Gesellschaft die Freundlichkeit hatte, das MgO so weit zu sintern, daß es in hinreichenden Mengen in den Kondensator gebracht werden konnte. Bei ZnO war dieses Verfahren nicht möglich, weil es bei der erforderlichen Temperatur flüchtig ist, so daß es aus diesem Grunde nicht gemessen werden konnte. Besondere Erscheinungen ergaben sich auch bei Al_2O_3, die bei Besprechung der Versuchsergebnisse behandelt werden. Folgende Oxyde ließen sich nicht messen:

1. WO_3, Sb_2O_3, FeO, CdO, CoO und NiO, weil sie die dielektrischen Flüssigkeiten leitend machten oder selbst zu große Eigenleitfähigkeit hatten.

2. Die Alkali- und Erdalkalioxyde wegen ihrer außerordentlichen Hygroskopizität.

2. Vorbehandlung der dielektrischen Flüssigkeiten.

Hier sei auf die folgende Veröffentlichung von Schupp verwiesen.

3. Ausbildung der Meßgefäße.

In der einfachen Form, daß das zu untersuchende Oxydpulver in den mit der dielektrischen Flüssigkeit gefüllten Kondensator hineingeschüttet wird, ist die Methode nicht gut, weil nicht sicher ist, ob das Pulver nicht störende Luftblasen mitreißt. Es wurde die Methode deshalb sehr bald so abgeändert, daß das Oxyd sich von vornherein in dem vollkommen von der Flüssigkeit erfüllten Gefäß an einer Stelle befand, wo es die Kapazitätsmessung nicht beeinflußte, und dann durch Umdrehen des Gefäßes infolge seiner Schwere zwischen die Platten rieselte. Das erste in dieser Weise durchgebildete Gefäß ist in Fig. 1 wiedergegeben.

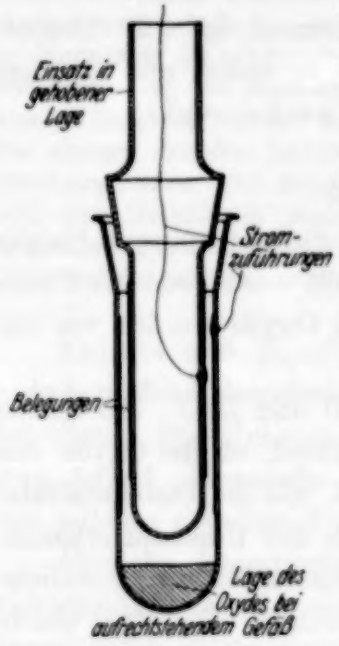


Fig. 1.

Das Gefäß wurde so weit mit der Flüssigkeit gefüllt, daß sie beim Einfügen des Einsatzes überlief, so daß keinerlei Luft im Gefäß während der Messungen vorhanden war. Ein wichtiger Vorteil dieser geschlossenen Form war, daß die Flüssigkeit während der Messung nicht verdampfen konnte.

Die Messungen ließen sich mit diesem Gefäß gut ausführen. Sein einziger Nachteil war, daß der Schliff eine geringfügige seitliche Bewegung der inneren Belegung zuließ, wodurch in die Messungen eine gewisse Unsicherheit kam. Deshalb wurde ein zweites Gefäß von der Form eines flachen Akkumulatorkastens konstruiert, dessen Elektroden fest montiert waren. Es konnte aber nicht gekippt werden, so daß das Oxyd in einer besonderen Schale vorher mit der dielektrischen Flüssigkeit aufgeschwemmt und dann hineingegossen werden mußte. Ein zweiter Nachteil war, daß die gegenseitige Abstützung der Belegungen mit Hilfe von Glimmer eine Korrektur der Messungen bedingte, die etwa 10% betrug. Infolgedessen wurde schließlich zur dritten Form übergegangen, die die Vorzüge der ersten beiden in sich vereinigt. Sie ist in der Arbeit Schupp beschrieben. Bei ihr beträgt allerdings die Korrektur etwa 30%. Infolgedessen wurde

noch ein viertes Gefäß konstruiert, bei dem diese Korrektur durch Verwendung von Bernstein und Glas an Stelle von Glimmer und Veränderung der Abstände auf etwa 16% heruntergedrückt war.

4. Elektrische Meßmethode.

Auch hier sei auf die folgende Untersuchung von Schupp verwiesen. Die einzige Abänderung bestand darin, daß eine wesentlich größere Frequenz (150 bis 170 m Wellenlänge) benutzt wurde, was zur Folge hatte, daß die Dämpfung vernachlässigt werden konnte.

5. Ergebnisse.

a) Verhalten von Al_2O_3. Für Saphir und Korund, die im wesentlichen Al_2O_3 sind, findet sich im Landolt-Börnstein im Mittel $\varepsilon = 12{,}2$. Eine Messung mit dem von Kahlbaum gelieferten, mit Hilfe eines Bunsenbrenners geglühten Al_2O_3-Pulver ergab $\varepsilon = 12{,}6$; also gute Übereinstimmung. Dagegen ließ sich dieser Wert mit Versuchen über die elektrolytische Ventilwirkung des Al[1]) durchaus nicht in Einklang bringen. Deshalb wurde zunächst versucht, die Dielektrizitätskonstante des Al_2O_3 aus diesen Ventilwirkungsmessungen abzuleiten, was mit guter Genauigkeit gelang[2]). Es ergab sich $\varepsilon = 7{,}45$. Daraufhin wurde das Kahlbaumsche Al_2O_3 im Ofen wiederholt bei immer höherer Temperatur geglüht.

Dabei ergab sich:

Tabelle 1.

Nach dem Glühen im Bunsenbrenner	12,6
„ „ ersten Glühen im Ofen	9,8
„ „ zweiten „ „ „	8,5
„ „ dritten „ „ „	7,8
„ „ vierten „ „ „ (annähernd Weißglut und lange Zeit)	7,7

Der letzte Wert ist dem nach der elektrolytischen Methode bestimmten Wert sehr erfreulich nahe.

Das Quadrat des Brechungsindex für Al_2O_3 beträgt $n^2 = 3{,}11$. Alles, was darüber hinausgeht, sind Bewegungen der Ionen. Es scheint also, daß die Ionen durch das scharfe Glühen und damit zusammenhängede Sintern des Oxydes wesentlich fester gebunden werden, als sie es beim chemisch gefällten Oxyd sind. Im engen Zusammenhang damit steht die Zunahme der Dichte beim Sintern. Die Dichte des gefällten Al_2O_3 beträgt nach Landolt-Börnstein 3,85, die des Korund 4,00.

---

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.
[2]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **73**, 580, 1932.

Diese Versuche zeigen, mit welcher Sorgfalt und Vorsicht an die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Oxyden herangegangen werden muß.

b) Die einzelnen Oxyde. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Oxyd	ε		n^2	Dichte d	Molekulargewicht M	$\frac{(\varepsilon-1)}{d} M$	Ordnungszahl
	Nach der Mischmethode	Nach der elektrolytischen Methode[1])					
MgO	8,2		3,0	3,2 —3,65	40,32	84,6	12
Al_2O_3	7,7	7,45	3,11	3,85—4,0	101,9	173,7	13
Cr_2O_3	12,0		—	5,04—5,21	152,02	326,7	24
ZrO_2	12,5	12,3	12,3	5,49	123,2	258,0	40
Sb_2O_3	12,8		20,3—26,7	5,2—5,67	291,6	633,5	51
Sb_2O_4	10,1	9,7	9,7	4,07	307,0	688,0	51
BaO_2	10,7		4,0	4,96	169,0	331,4	56
CeO_2	7,0		—	7,22	172,2	143	58
Ta_2O_5	11,6	11,6	11,6	8,27	443,0	568,0	73
Bi_2O_3	18,2	18,1	18,1	8,82—9,04	466,0	898,0	83
ThO_2	10,6		—	9,86—9,88	264,1	257,0	90

Um sämtliche bisher untersuchten Oxyde bequem zur Hand zu haben, sind in der Tabelle 3 die bereits von anderer Seite gemessenen Oxyde hinzugefügt.

Tabelle 3.

Oxyd	ε	n^2	Dichte d	Molekulargewicht M	$\frac{(\varepsilon-1)}{d} M$	Ordnungszahl
H_2O fest	2,1	1,31	0,92	18	19,8	1
N_2O_4 fest	2,6					
SiO_2	3,75	2,38	2,65	60,06	62,4	14
FeO	14,2		5,99	71,84	158,3	26
CuO	18,1	6,92	6,4	79,57	212,5	29
Cu_2O	12,0	6,40	5,88	143,14	267,8	29
PbO	25,9	4,31	9,25—9,52	223,2	592,0	82

In beide Tabellen sind außer ε und der Ordnungszahl des Metalles noch n^2, die Dichte d, das Molekulargewicht M aufgenommen, um mit ihrer Hilfe die molekulare Dielektrizitätskonstante $(\varepsilon - 1)\, M/d$ berechnen zu können. Die so beliebte Molekularpolarisation $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}$ wurde nicht gewählt, weil der Ausdruck $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ ein ganz ungeeignetes Maß ist. Wenn ε von 10 auf 100 steigt, nimmt dieser Quotient nur noch von 0,75 auf 0,97 zu.

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.

Die Fig. 2 zeigt, daß die molekulare Dielektrizitätskonstante über die Ordnungszahl des Metalles aufgetragen in einem Sektor liegt, der durch die beiden ausgezogenen Geraden begrenzt wird. Das heißt, die Ordnungszahl ist der eine Parameter, mit dem die molekulare Dielektrizitätskonstante ansteigt.

Für den atomaren Brechungsindex finden Fajans und Joos über der Ordnungszahl einen ähnlichen gebirgsartigen Höhenzug, wie er beispielsweise für das Atomvolumen bekannt ist. Die Werte der Fig. 2 genügen noch nicht, um zu entscheiden, ob die molekulare Dielektrizitätskonstante

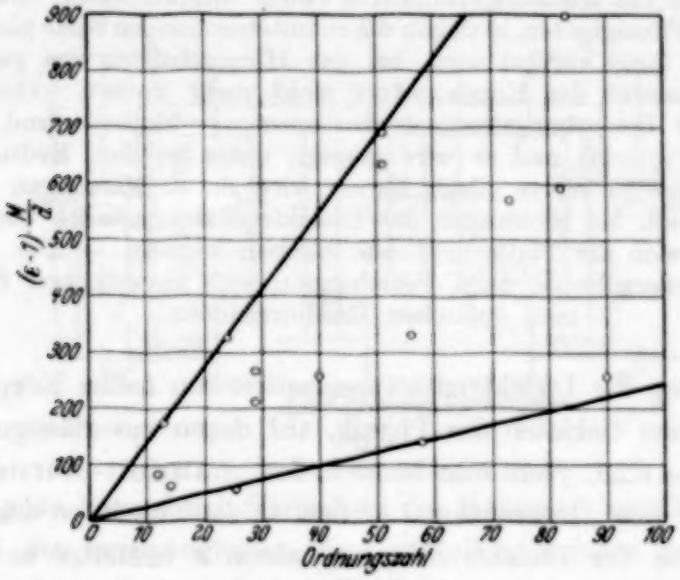


Fig. 2.

einen ähnlichen Verlauf hat, insbesondere weil gerade die Bergspitzen, die Alkalimetalle, fehlen. Doch sind die vorliegenden Werte mit diesem Gebirgszug durchaus nicht unverträglich.

Zum Schluß danken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung der erforderlichen Apparate.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Messung der Dielektrizitätskonstanten von Salzen[1]).

Von **Paul Schupp** in Dresden.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1932.)

Es werden die Dielektrizitätskonstanten von 20 Salzen nach der Mischmethode gemessen, indem das Mischungsverhältnis zweier dielektrischen, einen Kondensator füllenden Flüssigkeiten, in denen die zu untersuchenden Salze nicht merklich löslich sind, so lange variiert wird, bis das Hinzuschütten des pulverisierten Salzes die Kapazität des Kondensators nicht mehr ändert. Die Kapazität wurde nach der Schwebungsmethode bestimmt. — Methode und Ergebnisse werden kritisch geprüft und es wird gezeigt, unter welchen Bedingungen die Methode zuverlässige Werte gibt. Ferner wird durch Messungen festgestellt, welche Fehler sich bei Messungen der Dielektrizitätskonstante von erstarrten Salzschmelzen nach der Plattenmethode ergeben können. — Die Zusammenstellung der Meßergebnisse zeigt Beziehungen zum periodischen System und zum optischen Brechungsindex.

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten von festen Körpern gehört zu jenen seltenen Gebieten der Physik, auf denen zuverlässige Resultate kaum vorhanden sind. Sieht man heute in den „Landolt-Börnsteinschen Tabellen" oder den „International critical tables" nach, so erkennt man, daß die Angabe der Dielektrizitätskonstanten ε mitunter so erhebliche Diskrepanzen aufweist, daß von einer sicheren Kenntnis der einzelnen Werte keine Rede sein kann. Man findet z. B. in den International critical tables[2]) folgende Angaben für ε nebeneinander:

NaCl:	$\varepsilon = 5{,}81$;	$\varepsilon = 9{,}3$;	$\varepsilon = 6{,}12$.
KCl:	$\varepsilon = 2{,}4$;	$\varepsilon = 5{,}03$;	$\varepsilon = 4{,}9$.
KNO_3:	$\varepsilon = 2{,}7$;	$\varepsilon = 5$	usw.

Die Landolt-Börnsteinschen Tabellen sind insofern vorsichtiger, als sie zu weit aus dem Rahmen fallende Werte weglassen oder nur eine einzige wahrscheinlich erscheinende Angabe machen.

Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit ist daher der, die Dielektrizitätskonstanten zusammenhängender Gruppen von Salzen (im Sinne des periodischen Systems) zu messen und die erhaltenen Werte so sorg-

[1]) Auszug aus der Doktor-Dissertation an der Technischen Hochschule Dresden.

[2]) Erschienen 1929.

fältig wie möglich auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Daneben soll versucht werden, das Ergebnis theoretisch auszuwerten.

Zur Messung der Kapazität wurde die Anordnung gewählt, wie sie schon von Pungs und Preuner[1]) angegeben ist (Fig. 1).

Zwei hochfrequente, durch Röhrengeneratoren erregte Schwingungskreise werden auf annähernd gleiche Wellenlänge eingestellt. In einem angekoppelten Detektorkreis wird die Hochfrequenz gleichgerichtet, so daß man im Lautsprecher den durch die Verstimmung der beiden Überlagerer gegebenen Interferenzton abhören kann. Schaltet man in dem einen Schwingungskreis eine Kapazität C_x hinzu, so ändert sich die Höhe dieses

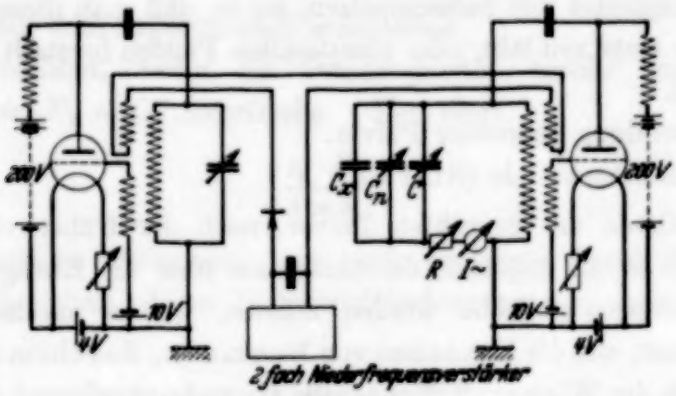


Fig. 1.

Tones und man kann durch Verändern der Kapazität am Drehkondensator wieder auf den ursprünglichen Ton einstellen, welcher z. B. durch eine Stimmgabel ($\gamma = 435$/sec) fixiert ist. Die unbekannte Kapazität C_x ist also aus der Differenz zweier Einstellungen des Drehkondensators gegeben. Mit dieser Methode sind Kapazitätsänderungen von $0{,}01\,{}^0/_{00}$ ohne Schwierigkeit festzustellen.

Als Rohre für die Sender wurden benutzt: Telefunken RE 134, welche sich durch ihre günstigen Abmessungen vorzüglich zu Laboratoriumsversuchen eignen. Hohe Anodenspannung und richtige Gittervorspannung sorgen für möglichst konstante Frequenz. Die Kopplung im aperiodischen Kreis ist ganz lose, die Gleichrichtung erfolgt durch Detektor; daran angeschlossen ist ein Zweifach-Niederfrequenzverstärker mit Lautsprecher. Jeder Apparat sitzt mit samt den Batterien in einem geerdeten Zinkblechkasten.

Alle herausgeführten Leitungen liegen in geerdeten Metallrohren, außerdem ist der negative Pol der Anlage geerdet und an ihn Widerstand

[1]) L. Pungs u. G. Preuner, Phys. ZS. **20**, 551, 1919.

(kapazitätsfrei), Amperemeter und das äußere Plattensystem des Normalkondensators angeschlossen, so daß die Handkapazität keine Rolle spielt.

Zur Kapazitätsmessung standen von der Reichsanstalt geeichte Normalkondensatoren der Firma Oskar Selinger, Berlin, zur Verfügung.

Die Frequenz wurde mit Absicht nicht zu hoch gewählt, damit kleine kapazitive Schwankungen, wie sie z. B. durch Erschütterungen entstehen können, ohne Einfluß sind, und zwar wurde durchweg mit $\lambda = 1800$ m gearbeitet.

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten selbst gibt es drei Methoden[1]):

1. Man arbeitet mit Salzschmelzen, sei es, daß man dieselbe in einem Kondensator erstarren läßt, oder planparallele Platten herstellt (Schutzringkondensator).

2. Verwendung gepreßter Pulver.

3. Die Mischmethode (Starke).

Die Methode der gepreßten Pulver, nach der früher viel gemessen worden ist[2]), ist zu ungenau, da Annahmen über die Korngröße der gepreßten Substanz gemacht werden müssen, welche anscheinend nicht immer stimmen, wie die Ergebnisse von Baumann, Joachim und Jäger[2]) zeigen. Auch die Wiener-Stöckersche Umrechnungsformel scheint nicht genau den tatsächlichen Verhältnissen zu entsprechen und kann daher nur als erste Annäherung betrachtet werden. Interessant ist, daß zwei der oben erwähnten Forscher für dasselbe Salz KCl bei der gleichen Methode folgende Werte angeben:

Baumann: KCl $\varepsilon = 4{,}85$ bis $4{,}88$,
Joachim: KCl $\varepsilon = 2{,}42$.

Mit Schmelzen zu arbeiten, ist nicht für alle Salze durchführbar, jedoch wurde diese Methode zu Kontrollmessungen angewandt und ergab im Vergleich mit der Mischmethode auffallende Unterschiede.

Somit bleibt nur die dritte Methode übrig. Auch sie ist nur bedingt und mit großer Vorsicht anzuwenden, da sich unter Umständen solche Fehler einschleichen können, daß das Resultat nicht einmal der Größenordnung nach richtig ist.

Nach langen Versuchen hat sich nachstehende Konstruktion des Meßkondensators als zweckmäßig und einwandfrei erwiesen (Fig. 2).

---

[1]) Handb. d. Phys. XVI, A. Güntherschulze, Messung der Dielektrizitätskonstanten.

[2]) Handb. d. Phys. XII, S. 539ff.

Durch die massive Kupferplatte a sind die Anschlüsse für die Siebplatte b isoliert durchgeführt und so befestigt, daß die Luftkapazität konstant ist. Darüber wird der abgesprengte Hals einer Pulverflasche gekittet. Hierbei ist noch die Kapazität der Glimmerabstützungen zu berücksichtigen. Der Luftwert dieser Anordnung setzt sich folgendermaßen zusammen:

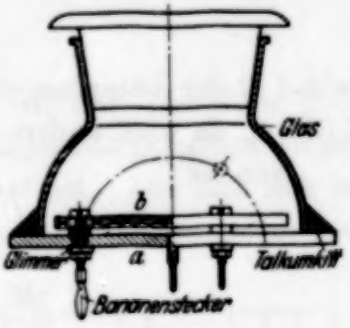


Fig. 2.

$$C_1 = \frac{\varepsilon_1 F_1}{4\pi d_1} + \frac{\varepsilon_2 F_2}{4\pi d_2}.$$

$\varepsilon_1 = \sim 1 =$ Luft, $F_1 =$ ideelle Fläche, welche sich aus dem experimentell ermittelten Wert C_1 errechnet, worin die Randkapazität bereits enthalten ist, $\varepsilon_2 =$ Glimmer, $F_2 =$ Glimmerfläche. Der Wert

$$\frac{\varepsilon_2 \cdot F_2}{4\pi d_2}$$

ist konstant und zu bestimmen. Man macht zu diesem Zweck eine Messung mit einer Flüssigkeit, deren Dielektrizitätskonstante ε_3 man kennt und erhält:

$$C_2 = \frac{\varepsilon_3 \cdot F_1}{4\pi d_1} + \frac{\varepsilon_3 \cdot F_2}{4\pi d_2}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen kann man

$$\frac{\varepsilon_2 \cdot F_2}{4\pi d_2}$$

berechnen und findet:

$$\frac{\varepsilon_2 \cdot F_2}{4\pi d_2} = X = \frac{C_2 - \varepsilon_3 C_1}{1 - \varepsilon_3}.$$

Mißt man die Kapazität C bei einem unbekannten Dielektrikum, so ist

$$\varepsilon = \frac{C - X}{C_1 - X} = \frac{C - X}{C_i},$$

$$C_1 - X = C_i = \text{const.}$$

Folgende Anordnung bietet ein bequemes Einführen und Herausnehmen aus der Schaltung (Fig. 3).

In Stellung a befindet sich das Salz zwischen den Elektroden, in Stellung b das reine Mischungsmittel.

Der Einfluß der Dämpfung ist zu untersuchen. Zeigt ein Dielektrikum Eigenleitfähigkeit, so kann man durch eine einfache Beziehung die Ver-

hältnisse im Schwingungskreis darstellen. Allgemein gilt nach Kiebitz für folgendes Ersatzschaltbild (Fig. 4):

$$2D = \frac{1}{W \cdot C} + \frac{R}{L},$$

wobei D der Dämpfungsfaktor in Hertz ist. Es interessiert nur das Glied $1/W \cdot C$, da alles andere konstant bleibt.

Nun ist:

$$C = \frac{\varepsilon F}{4 \pi d} \text{ elst. Einh.,}$$

$$W = \frac{d}{\varkappa \cdot F} 9 \cdot 10^{-11} \text{ elst. Einh.,}$$

$$WC = \frac{\varepsilon}{4 \pi \varkappa} 9 \cdot 10^{-11}$$

$$D = \frac{2 \pi \varkappa}{\varepsilon} 9 \cdot 10^{11}$$

Diese Gleichung gilt nur für den Fall, daß *ein* Kondensator, welcher das Dielektrikum enthält, zum Schwingungskreis zusammengeschaltet ist, oder, was dasselbe ist, daß sämtliche Kapazitäten mit dem betreffenden

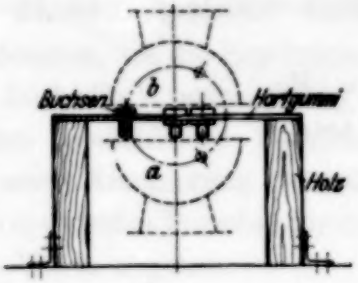


Fig. 3.

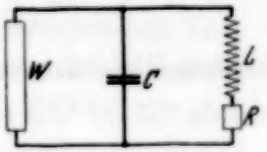


Fig. 4.

Mittel erfüllt sind. In Wirklichkeit bilden zwei große, verlustfreie Kondensatoren und ein relativ kleiner Verlustkondensator den Kreis, so daß die Dämpfung geringer ist. In diesem Falle gilt, wenn W_x der durch den Kondensator C_x bedingte Parallelersatzwiderstand ist:

$$2D' = \frac{1}{W_x C_x + W_x C},$$

wo C die Kapazität der verlustfreien Kondensatoren bedeutet.

$$2D' = \frac{1}{\frac{\varepsilon}{4 \pi \varkappa} 9 \cdot 10^{-11} + \frac{C}{C_x} \frac{\varepsilon}{4 \pi \varkappa} 9 \cdot 10^{-11}},$$

$$D' = \frac{2 \pi \varkappa \, 9 \cdot 10^{11}}{\varepsilon + \frac{C}{C_x} \cdot \varepsilon}.$$

Die Größe der Dämpfung ist also in diesem Falle vom Verhältnis C/C_x abhängig und geht im Extremfalle, wenn $C = 0$ ist, über in

$$D' = D.$$

Man kann D als relative Dämpfung bezeichnen.

Diese Rechnung lehrt, daß es vorteilhaft ist, das Verhältnis C/C_x möglichst groß zu machen, besonders da ja die Kapazität gemessen werden soll, die dem Quadrat der Frequenz proportional ist. Das läßt sich im vorliegenden Falle unbeschadet der Meßgenauigkeit ausführen, indem man den Drehkondensator kleinen Meßbereichs verwendet, welcher ein Ablesen von 0,05 $\mu\mu$F noch gestattet. 0,05 $\mu\mu$F Kapazitätsänderung sind bei $\lambda = 1800$ m aber noch festzustellen. C_x hat einen Luftwert von $\sim 30\,\mu\mu$F.

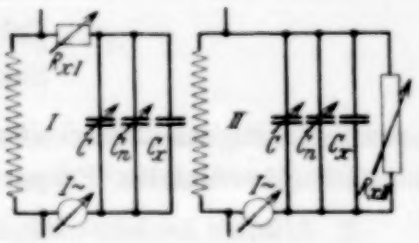


Fig. 5.

Man kann sich den Kondensator C_x, der einen Verlustwinkel δ hat, durch obige Schaltschemata (Fig. 5), welche die Verhältnisse richtig wiedergeben, ersetzt denken. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wählt man Anordnung I, da R_{xI} kleine Werte annimmt entsprechend der Formel

$$R_{xI} = X_C \cdot \operatorname{tg} \varphi, \qquad R_{xII} = \frac{X_C}{\operatorname{tg} \varphi},$$

wo X_C die kapazitive Reaktanz bedeutet. Reguliert man auf konstante Stromstärke während der Messung, so kann man den durch Leitfähigkeit entstandenen Fehler kompensieren[1]).

Die Auswahl der geeigneten Mischungsmittel bietet nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Die zu untersuchende Substanz darf sich nicht lösen oder gar dissoziieren, andererseits ist eine Flüssigkeit mit höherer Dielektrizitätskonstante als 10 erforderlich, da es nach den bisherigen Messungen auch Werte von ε oberhalb 10 gibt. Nun steigt aber das Dissoziationsvermögen u. a. sehr schnell mit ε. Dazu kommt noch, daß die Flüssigkeiten eine nicht unbeträchtliche Eigenleitfähigkeit zeigen.

Alle diese Unannehmlichkeiten fallen bei den reinen Kohlenwasserstoffen fast ganz weg und bleiben auch bei deren Halogenderivaten in erträglichen Grenzen. Dafür ist aber ε klein (2 bis 10).

---

[1]) Vgl. Erich Offermann, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **26**, 152, 1925, Heft 6; M. v. Ardenne, Verstärkermeßtechnik 1929; W. Graffunder, ZS. f. Phys. **65**, 723, 1930; **72**, 744, 1931.

Weiter müssen die Flüssigkeiten möglichst trocken und nicht hygroskopisch sein. Die Trocknung mit einer geeigneten Substanz (wasserfreies $CuSO_4$, metallisches Natrium, P_2O_5) mit anschließender Destillation ist auf jeden Fall notwendig. Außerdem ist es angenehm, wenn der Siedepunkt über 100° liegt, man kann dann die Destillieranlage zunächst mit dem heißen Dampf durchspülen lassen, bevor man Wasser in den Kühler läßt und hat somit die Gewähr, daß sich keine feuchte Luft in der Apparatur befindet. Es wurden folgende Flüssigkeiten gewählt:

1. Niedere Dielektrizitätskonstante.

Toluol: $C_6H_5CH_3$,
Siedepunkt: 111°,

spezifische Eigenleitfähigkeit $\varkappa = \sim 10^{-13}\,(\Omega\,\mathrm{cm})^{-1}$; $\varepsilon = 2{,}31$; $\lambda = 1800\,\mathrm{m}$; $t = 18^0$ (Mercksches Präparat, pro analysi).

2. Mittlere Dielektrizitätskonstante. Von verschiedenen auf ihre Brauchbarkeit untersuchten Mitteln ergab sich als bestes:

Chlorbenzol: C_6H_5Cl,
Siedepunkt: 132°,

$\varkappa = 7{,}14 \cdot 10^{-10}$ (Mercksches Präparat, purissimum).

Nach Behandlung mit P_2O_5 und anschließender Destillation:

$$\varkappa = 1{,}66 \cdot 10^{-10}\,(\Omega\,\mathrm{cm})^{-1},$$
$$\varepsilon = 5{,}18; \quad \lambda = 1800\,\mathrm{m}; \quad t = 18^0.$$

Dämpfungsverhältnisse:

$$D = \frac{2\pi \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-10}\ 9 \cdot 10^{11}}{5{,}18} = \sim 180\ \text{Hertz},$$

$$D' = \frac{2\pi \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-10}\ 9 \cdot 10^{11}}{5{,}18 + 5{,}18 \cdot \frac{2400}{150}} = \sim\ 10\ \text{Hertz}.$$

Das sind weniger als $0{,}1\,^0/_{00}$. Der Fehler ist also verschwindend klein. Die Verhältnisse ändern sich aber, wenn die Flüssigkeiten stärkeres Leitvermögen zeigen, wie es bei größerem ε der Fall ist, wo man mit Durchschnittswerten von $\varkappa = 10^{-7}$ bis 10^{-8} zu rechnen hat.

3. Große Dielektrizitätskonstante. Sie findet sich bei Flüssigkeiten mit hohem Dipolmoment, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Nitrilen, Nitrokörpern u. a. m. Wesentlich ist das Dissoziationsvermögen dieser Stoffe. Dieses ist von ε und dem Molekularvolumen abhängig. Die Aufweitungs-

arbeit ist nach Biltz[1]) um so erheblicher, je größer das Volumen des Dipolmoleküls. Andererseits ist zu bedenken, daß bei sehr unsymmetrischer Lage des Dipols trotz großen Volumens die Aufweitungsenergie gering ein kann.

Am besten bewährte sich ein zusammengesetzter Nitrokörper wie o-Nitrotoluol. Großes Volumen, infolge der Ortholage nicht volles Dipolmoment der Nitrogruppe[2]) und nicht zu große Eigenleitfähigkeit ergaben gute Brauchbarkeit.

Daten:

o-Nitrotoluol: $C_6H_4CH_3NO_2$,
Siedepunkt: 222^0,

spezifische Leitfähigkeit: $\varkappa = 7{,}3 \cdot 10^{-8}\,(\Omega\,\mathrm{cm})^{-1}$ nach mehrfacher Trocknung mit P_2O_5, elektrolytischer Reinigung und wiederholter Destillation (Merckscher Präparat).

$$\varepsilon = 26{,}7; \quad \lambda = 1800\ \mathrm{m}; \quad t = 20^0.$$

Dämpfungsverhältnisse:

$$D = \frac{7{,}3 \cdot 2\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}\ 10^{-8}}{26{,}7} = 15\,500\ \text{Hertz},$$

$$D' = \frac{7{,}3 \cdot 2\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}\ 10^{-8}}{26{,}7 + \frac{2400}{800} \cdot 26{,}7} = 3\,900\ \text{Hertz}.$$

Das sind bereits 2,3%. Die Dämpfung ist also nicht mehr zu vernachlässigen, besonders wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß beim Mischen zweier recht schlecht leitender Stoffe stets die Leitfähigkeit größer wird[3]).

Macht man die Voraussetzung, daß Mischungsmittel und festes Dielektrikum sich gegenseitig nicht beeinflussen, so hat die Mischmethode zweifellos den Vorteil größter Genauigkeit für sich. Andererseits ist es klar, daß bei Nichterfüllung obiger Bedingung Meßfehler auftreten müssen, welche das Resultat mehr oder weniger stark fälschen.

Zunächst wurden die Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle untersucht, und zwar die wasserunlöslichen Li_2CO_3, $MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$. Bei der ersten Versuchsreihe wurden sie so benutzt, wie

---

[1]) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Kap. 8 (1931).

[2]) L. Tiganik, Dipolmessung an Benzolderivaten, ZS. f. phys. Chem. (B) **13**, 425; **14**, 135, 1931.

[3]) A. Eucken, Lehrb. d. chem. Phys. 1930.

sie die Firma lieferte (Mercksche Präparate, purissima oder pro analysi) und die Flüssigkeiten nur oberflächlich durch Kochen entwässert, um den Einfluß von Wasserspuren bei wasserunlöslichen Dielektricis festzustellen. Ebenso wurde die Dämpfung zunächst nicht berücksichtigt.

Die zweite Versuchsreihe enthält die genauen Resultate unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln: Trocknung der Flüssigkeiten mit P_2O_5 und Destillation in einer trockenen Apparatur, mindestens zwölfstündige Trocknung der Salze im Exsikkator über Phosphorpentoxyd, sorgfältige Trocknung des Meßkondensators, genaue Berücksichtigung der Dämpfung.

Im ersten Falle wurde beobachtet, daß, wenn das Salz sich zwischen den Elektroden befindet, die Dämpfung des Kreises größer war als bei reinem Mischungsmittel (Wasserspuren). Dieser Effekt konnte im zweiten Falle nicht mehr festgestellt werden. Zu Kontrollzwecken wurde $CaCO_3$ dreimal an verschiedenen Tagen untersucht und jedesmal dasselbe ε gemessen.

Tabelle 1.

Erste Versuchsreihe		Zweite Versuchsreihe	
Li_2CO_3	$\varepsilon = 5{,}32$	Li_2CO_3	$\varepsilon = 4{,}9$
$MgCO_3$	$\varepsilon = 8{,}4$	$MgCO_3$	$\varepsilon = 8{,}1$
$CaCO_3$	$\varepsilon = 8{,}94$	$CaCO_3$	$\varepsilon = 9{,}15$
$SrCO_3$	$\varepsilon = 7{,}93$	$SrCO_3$	$\varepsilon = 8{,}85$
$BaCO_3$	$\varepsilon = 8{,}94$	$BaCO_3$	$\varepsilon = 8{,}53$

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgendes:

Wasserspuren werden von der Salzoberfläche adsorbiert und bewirken Dämpfung und dielektrische Nachwirkung. Größere „Wassermengen" ergeben vorwiegend Dämpfungserscheinungen und damit zu kleine ε-Werte, geringere, dielektrische Nachwirkung und damit zu großes ε. Im ersten Falle erhält man zusammenhängende Bänder von Wassermolekülen, welche sich durch das Dielektrikum ziehen und die man als „Leitfähigkeitsfäden" bezeichnen kann, im zweiten Falle bedingen die Wassermoleküle infolge ihres geringeren spezifischen Widerstandes eine zusätzliche Ladung an der Grenzfläche und täuschen somit ein größeres ε vor.

Nach K. W. Wagner ist die scheinbare Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten für einen Zwei-Schichten-Kondensator gleicher Schichtdicke:

$$\varepsilon^* = \varepsilon\left(1 + \frac{k}{1 + \omega^2 T^2}\right),$$

wo ω die Kreisfrequenz, k die Nachwirkungskonstante und T die Zeitkonstante bedeuten.

$$k = \frac{(\varepsilon_1 \cdot \varkappa_2 - \varepsilon_2 \cdot \varkappa_1)^2}{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 (\varkappa_1 + \varkappa_2)^2},$$

$$T = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2} \cdot 0{,}885 \cdot 10^{-13}.$$

Dieselben Überlegungen gelten auch für ein Dielektrikum, dem ein Fremdkörper abweichender Beschaffenheit in einem bestimmten Mengenverhältnis beigemischt ist. Auch hierfür hat Wagner entsprechende Formeln angegeben[1]). Sie sind ganz analog gebaut, nur daß der Faktor p ($p < 1$) hinzukommt, welcher das Mengenverhältnis angibt[2]). Da es sich im vorliegenden Falle nur um Überschlagsrechnungen handelt, so werden die oben angegebenen Gleichungen benutzt, welche den Vorteil größerer Einfachheit und Übersichtlichkeit haben.

Solange nicht

$$\varepsilon_1 \cdot \varkappa_2 = \varepsilon_2 \cdot \varkappa_1$$

ist, hat k einen bestimmten positiven Wert; man sieht aber aus der Formel für ε^*, daß trotzdem der zweite Klammerausdruck praktisch verschwindet, wenn das Produkt $\omega^2 T^2$ größer als 100 ist, da k höchstens $= 1$ werden kann, wenn $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ und $\varkappa_1$ von $\varkappa_2$ genügend weit verschieden ist. Setzt man für Wasser die spezifische Leitfähigkeit $10^{-4}\,(\Omega\,\mathrm{cm})^{-1}$ und für Salz und Mischungsmittel $10^{-9}\,(\Omega\,\mathrm{cm})^{-1}$, so erhält man bei $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 10$ angenommen

$$T = \sim 90 \cdot 0{,}885 \cdot 10^{-9} = 7 \cdot 10^{-8}.$$

Also erst von einer Frequenz $\nu = 7 \cdot 10^9$ oder $\lambda = \sim 30$ cm an sind Wasserspuren in diesem Falle ohne Einfluß auf die Messung. Ist das Salz dagegen wasserlöslich (dissoziiert), so ergibt sich rechnungsmäßig, daß infolge der vergrößerten Leitfähigkeit derselbe Einfluß erst im Ultrarot verschwindet.

Diese kurze Rechnung zeigt, daß eine gute Trocknung der Flüssigkeiten auf jeden Fall notwendig ist.

Als nächste Gruppe folgten: Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Berylliumcarbonat (wasserfreie Salze). Es hat sich gezeigt, daß diese Dielektrika weder in $C_6H_5CH_3$ und C_6H_5Cl, noch in $o\text{-}C_6H_4CH_3NO_2$ löslich sind. Wesentlich ist, daß selbst bei weitgehender Entdämpfung

---

[1]) Siehe H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik, Berlin 1924.

[2]) Man kann auch ε komplex auffassen und zerlegen in einen reellen und einen imaginären Teil $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$. (Siehe Gemant, Die Elektrophysik der Isolierstoffe, 1930.)

des Schwingungskreises keine zusätzliche Dämpfung festgestellt wurde, wenn sich das Salz zwischen den Elektroden befand. Das besagt, daß erstens die Eigenleitfähigkeit des Salzes genügend klein, zweitens die Aufweitungsenergie genügend groß ist, so daß eine Lockerung des Kristallgitters, welche sich in erhöhter Leitfähigkeit äußern würde, nicht stattgefunden hat.

Es wurden folgende Werte ermittelt:

Na_2CO_3: $\varepsilon = 8{,}75$; $t = 18^0$; $\lambda = 1800$ m.
K_2CO_3: $\varepsilon = 4{,}96$; $t = 18^0$; $\lambda = 1800$ m.
$BeCO_3$: $\varepsilon = 9{,}7$; $t = 18^0$; $\lambda = 1800$ m.

Dieselben Überlegungen gelten für die zuletzt gemessenen, äußerst hygroskopischen Carbonate, Rubidiumcarbonat und Cäsiumcarbonat:

Rb_2CO_3: $\varepsilon = 6{,}78$; $t = 18^0$; $\lambda = 1800$ m.
Cs_2CO_3: $\varepsilon = 6{,}53$; $t = 18^0$; $\lambda = 1800$ m.

Waren die Messungen bei den Carbonaten verhältnismäßig einfach, so zeigten sich bei den entsprechenden Nitraten ganz erhebliche Schwierigkeiten, deren Klärung besondere Untersuchungen notwendig machte.

Die beiden ersten Nitrate $NaNO_3$ und KNO_3 ließen sich ohne weiteres bestimmen und ergaben nachstehende Werte:

$NaNO_3$: $\varepsilon = 6{,}85$,
KNO_3: $\varepsilon = 4{,}37$.

Rubidiumnitrat zeigte bei der Messung folgendes Bild (Tabelle 2). α_1, α_2 sind die Kapazitätswerte in Skalenteilen.

Tabelle 2.

Reines Mischungsmittel		Mischungsmittel + $RbNO_3$	
α_1	α_2	α_1	α_2
90,1	20	109,7	20
119,5	20	124,4	20
139,3	20	134,7	20
136,5	20	133,8	20
133,0	20	136,0	20
142,5	20	145,5	20
153,1	20	151,6	20
151,7	20	152,2	20
151,7	20	155,2	20
151,7	20	157,3	20

Bis zur vierten Messung ging alles programmäßig; es war danach ein Abgleichen bei $\alpha = \sim 134^0$ zu erwarten. Das trat aber nicht ein,

sondern es ist von da an ein „Weglaufen" des Salzes zu beobachten, welches nur „eingeholt" werden kann, wenn man eine größere Menge Nitrotoluol zugießt und schnell mißt. Das läßt sich nur so erklären:

Zunächst ist $o\text{-}C_6H_4CH_3NO_2$ in der Lage, $RbNO_3$ wenn auch nicht zu lösen, so doch das Kristallgitter zu lockern, was sich in einer dauernden Leitfähigkeitszunahme des Salzes bemerkbar machte. Kompensiert man dieselbe in angegebener Weise, so müßte man erwarten, daß die Kapazität trotzdem die gleiche bleiben würde. Das ist aber nicht der Fall. Die drei letzten Messungen zeigen dieses Verhalten am besten. Das reine Mischungsmittel hat keine Änderung erfahren, das Salz nimmt aber eine immer größer werdende Leitfähigkeit an, welcher eine zunehmende Kapazität parallel geht. Bei längerem Stehenlassen der Mischung reißen schließlich die Schwingungen des Senders ab.

Eine Erklärung läßt sich durch dielektrische Nachwirkung geben. Um sie zu messen, wurde $RbNO_3$ umkristallisiert, geschmolzen, gepulvert, im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet und in trockenes Toluol gebracht. Die Leitfähigkeit des geschichteten Salzes in Toluol ergab einen spezifischen Wert von $\varkappa = 10^{-7}\,(\Omega\,\mathrm{cm})^{-1}$. Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß ε_{RbNO_3} von ε_{KNO_3} nicht wesentlich verschieden sein wird, da die Rubidiumsalze den Kaliumsalzen sehr ähneln, wie die Daten der optischen Brechungsindizes, sowie die ε-Werte der Halogenide zeigen[1]), so hat die Zeitkonstante, wenn $\varepsilon_{RbNO_3} = \sim 5$ angenommen wird, den Wert

$$T = \frac{2{,}25 + 5}{10^{-7} + 10^{-12}}\, 0{,}885 \cdot 10^{-13},$$

$$T = 6{,}4 \cdot 10^{-6},$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon\left(1 + \frac{k}{1 + 10^{12}\ 41 \cdot 10^{-12}}\right) = \varepsilon + \frac{\varepsilon k}{42}.$$

Der Fehler ist in diesem Falle also gering ($\sim 2{,}5\%$ höchstens). Aber schon geringe Mengen Nitrotoluol erhöhen die Leitfähigkeit des Salzes auf $\varkappa = \sim 10^{-6}\,(\Omega\,\mathrm{cm})^{-1}$. Jetzt ist die Zeitkonstante

$$T = 0{,}64 \cdot 10^{-6},$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon + \frac{k\varepsilon}{1{,}42}.$$

Ist ε Salz $= \varepsilon$ Flüssigkeit und $\varkappa$ Salz von $\varkappa$ Flüssigkeit genügend weit verschieden, so kann man für $k = 1$ setzen und der Fehler beträgt 70%.

---

[1]) S. Kyropoulos, ZS. f. Phys. **63**, 849, 1930.

Diese Rechnungen gelten natürlich nur unter der Annahme eines Zwei-Schichten-Kondensators gleicher Schichtdicke. Im vorliegenden Falle liegen die Verhältnisse aber ähnlich, wo man eine Raumerfüllung des geschichteten Salzes von 40 bis 50% voraussetzen kann.

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß der Fehler keineswegs zu vernachlässigen ist, sondern beträchtliche Werte annimmt, weshalb jede Messung mit einer Frequenz $\omega = 10^6$ fehlerhaft sein muß. Es ist also nötig, wenn man solche Salze untersuchen will, zu höheren Frequenzen überzugehen.

Bei den benutzten $\lambda = 1800$ m ergibt sich eine zulässige Höchstleitfähigkeit von $\varkappa = 10^{-7}\ (\Omega\,\mathrm{cm})^{-1}$. Um dies am einfachsten feststellen zu können, wird der Schwingungskreis mit einer Flüssigkeit geeicht, deren spezifisches Leitvermögen man bestimmt hat.

Bei den Nitraten ergab sich:

$$\mathrm{Ca\,(NO_3)_2}\colon\ \varepsilon = 6{,}54;\quad t = 18^0;\quad \lambda = 1800\ \mathrm{m}.$$
$$\mathrm{Sr\,(NO_3)_2}\colon\ \varepsilon = 5{,}33;\quad t = 18^0;\quad \lambda = 1800\ \mathrm{m}.$$
$$\mathrm{Ba\,(NO_3)_2}\colon\ \varepsilon = 4{,}95;\quad t = 18^0;\quad \lambda = 1800\ \mathrm{m}.$$

Da die Nitrate der ersten Gruppe niedrige Schmelzpunkte haben ($\sim$ um 300°), so wurde zu Kontrollzwecken $\mathrm{NaNO_3}$ in flüssigem Zustand zwischen die Platten des Kondensators gegossen und erkalten lassen. Für diese Messung diente der für die bisherigen Versuche verwandte Siebplattenkondensator, in dem der Glaskörper entfernt und ein abnehmbarer Eisenring aufgesetzt wurde.

Da $\mathrm{NaNO_3}$ hygroskopisch ist, so wurde im Exsikkator über Phosphorpentoxyd abgekühlt, worauf

$$\varepsilon = 2{,}9;\quad \lambda = 1800\ \mathrm{m};\ t = 18^0$$

gemessen wurde. Dieses im Vergleich zur Mischmethode ($\varepsilon = 6{,}85$) verblüffende Resultat bedurfte einer genaueren Untersuchung.

Zunächst besteht die erstarrte Schmelze aus unzähligen Mikrokristallen, welche infolge der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Salz und Metall von haardünnen Rissen durchzogen ist. Dieser Einfluß läßt sich sehr hübsch nachweisen, da $\mathrm{NaNO_3}$ hygroskopisch ist und daher die Luftfeuchtigkeit in den Spalten sich festsetzen und größeres ε infolge dielektrischer Nachwirkung hervorrufen wird.

Mißt man die Kapazität in Abhängigkeit von der Zeit, so erhält man beispielsweise folgende Tabelle (Tabelle 3). α_1, α_2', α_2 sind die Kapazitätswerte, J_1, J_2', J_2 die entsprechenden Ströme in Skalenteilen; α_2' ist der Wert ohne Dämpfungskompensation.

Tabelle 3.

a_1	J_1	a_2'	J_2'	a_2	J_2	$t_{min.}$	ε
60	42,5	100,4	47,5	108,4	42,5	0	3,15
60	41,5	100,4	47,5	110,3	41,5	15	3,26
60	41	100,4	47,5	111	41	30	3,31
60	40,5	100,6	47,5	111,9	40,5	45	3,37
60	39,5	100,8	47,5	113,5	39,5	60	3,47
60	38,5	101,5	47,5	114,8	38,5	90	3,56
60	36,5	104,6	47,5	119,4	36,5	120	3,86
60	24,5	114,2	47,5	153,0	25,5	900	6,05

Die aus dieser Tabelle gezeichnete Kurve $\varepsilon = f(t)$ (Fig. 6) zeigt einen anfänglich geradlinigen Verlauf, welcher sich einem Endwert nähert. ε ist nach zwölfstündigem Stehen an Luft um $\sim 100\%$ größer geworden. Nach einstündiger Trocknung im Vakuum über P_2O_5 erhält man den ersten Wert $\varepsilon = 2{,}9$ ohne jede Dämpfungserscheinung. Messungen an verschiedenen Tagen haben ergeben, daß je nach dem Luftfeuchtigkeitsgrad des Raumes der Anstieg der Kurve steiler oder flacher ist.

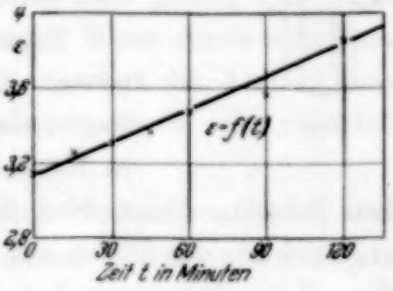


Fig. 6.

Wesentlich ist, daß durch die rasche Abkühlung eine Ablösung des Salzes von der unteren Elektrode sich feststellen ließ, so daß ein Luftraum von $\sim 0{,}15$ bis $0{,}2$ mm entstand, welcher ebenfalls ein zu kleines ε vortäuscht. Diese Mängel lassen sich durch Vorerwärmen des Kondensators, Abkühlen auf 150^0 im Trockenschrank und Erkaltenlassen im Exsikkator über P_2O_5 beheben. Die Salzschmelze sitzt jetzt besser auf den Elektroden und die Risse sind kaum noch erkennbar. Die Kristalle sind aber noch sehr klein.

Gemessen: $\varepsilon = 3{,}49$; $t = 18^0$; $\lambda = 1800$ m.

Es fragt sich trotzdem, ob nicht schon ein kurzes Verweilen in normaler (feuchter) Luft genügt, da das Eindringen der ersten Wasserspuren sehr schnell vor sich gehen könnte, so daß $\varepsilon = n^2 = \sim 2{,}25$ sein müßte.

Es wurde daher $NaNO_3$ geschmolzen, mehrere Stunden flüssig gehalten und direkt in sorgfältig getrocknetes Toluol gegossen. (Man kann diesen Versuch gefahrlos ausführen, da die Entzündungstemperatur von $C_6H_5CH_3$ an Luft bei $\sim 600^0$ liegt, der Schmelzpunkt von Natriumnitrat bei 316^0.) Das Salz wurde dann unter Toluol gepulvert und in den gut

getrockneten Kondensator gebracht. Ein Abgleichen mit Chlorbenzol und Nitrotoluol ergab:

$$\varepsilon = 6{,}85; \quad t = 18^0; \quad \lambda = 1800 \text{ m}.$$

Das Salz zeigte nicht die geringste zusätzliche Dämpfung.

Es galt also, den Wert $\varepsilon = 3{,}49$ näher zu prüfen, der von den nach der Mischmethode gefundenen Werten erheblich abweicht. Zu diesem Zweck wurden Messungen im Vakuum ausgeführt, um Luftfeuchtigkeitseinflüsse möglichst auszuschalten. Fig. 7 gibt die Versuchsanordnung wieder.

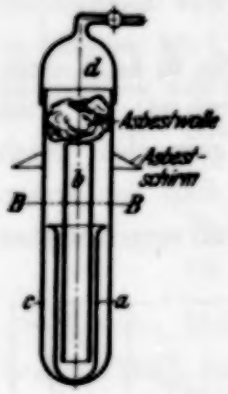


Fig. 7.

In die Aluminiumhülse a ist das Aluminiumrohr b isoliert eingeführt und bildet einen Kondensator, dessen ideeller Luftwert mit 1% Genauigkeit ermittelt wurde. Die ganze Apparatur sitzt in einem Glasrohr c, welches mit der Glaskappe d verschlossen wird.

Die Messung geschah folgendermaßen:

Zunächst wird das Rohr b innen mit geschmolzenem $NaNO_3$ gefüllt und erkalten lassen. Darauf baut man den Kondensator zusammen und bestimmt in bekannter Weise den ideellen Luftwert (Eichflüssigkeit Toluol). Dann wird die Kappe b aufgesetzt, mit weißem Siegellack abgedichtet, das Gefäß auf $\sim 0{,}1$ mm Hg evakuiert und bis zur Stellung $B - B$ in einen enganliegenden elektrischen Ofen gesetzt.

Durch Erhitzen wird das Salz flüssig und erfüllt den Raum zwischen a und b.

Das Salz wurde 2 Tage lang flüssig gehalten (die in dem Gefäß enthaltene Flüssigkeit, welche im Salz, an den Metallteilen usw. sitzt, verdampft, schlägt sich an der kalten Kappe d nieder und wird weggepumpt) und dann langsam erkalten lassen. Aus wiederholten Versuchen ergab sich:

$$\varepsilon = 4{,}1; \quad \lambda = 1800 \text{ m}; \quad t = 18^0.$$

Das Vakuum wurde nach jedem Versuch geprüft und immer kleiner als 15 mm Hg gefunden. Trotz dieses scheinbar sicheren Resultats bleibt ein gewisses Unbefriedigtsein zurück, weil man nicht sehen kann, was im Innern des Kondensators eigentlich passiert. Aluminium und $NaNO_3$ haben verschiedene Ausdehnungskoeffizienten, so daß immer mit der Möglichkeit eines Ablösens vom äußeren Beleg zu rechnen ist, welches sich im vorliegenden Falle jeder Kontrolle entzieht.

Es wurde daher eine Anordnung gewählt, welche diese Mängel beseitigt. Läßt man in einem elektrischen Ofen $NaNO_3$ längere Zeit auf Schmelztemperatur stehen und kühlt dann langsam und stetig über 20 bis 30 Stunden ab, so erhält man sehr große und vollkommen durchsichtige Kristalle. In eine solche Schmelze wurde ein Siebplattenkondensator gebracht und in oben angegebener Weise abgekühlt (Fig. 8). Die letzte Abkühlung von 110° an erfolgte im Exsikkator über P_2O_5. Der Kondensator ist jetzt ringsum von Salz umgeben, welches infolge der Ungleichheiten der Ausdehnungskoeffizienten zwar nicht so ausgeprägt große Kristalle zeigte, als wenn man das Salz allein auskristallisieren läßt, aber im Vergleich zu früheren Versuchen sind dieselben trotzdem mit groß zu bezeichnen.

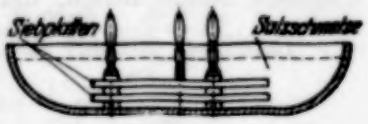


Fig. 8.

Meßergebnis: $\varepsilon = 5{,}34$; $\lambda = 1800$ m; $t = 18°$.

Aus diesen Versuchen geht hervor, wie zweifelhaft Messungen an Salzschmelzen sein können. Am sichersten wird man gehen, wenn man eine homogene, klare Kristallplatte in angegebener Weise durch langsames Abkühlen aus der Schmelze herstellt. Jedoch erfordert der Aufbau einer solchen Einrichtung sehr viel Zeit und Erfahrung, wenn man wirklich einwandfreie Platten erhalten will.

Nach dem oben Gesagten ist also mit Sicherheit anzunehmen, daß der Wert $\varepsilon_{NaNO_3} = 6{,}85$ im Bereich der benutzten Frequenzen reell ist.

Als letztes wurden die Chloride der ersten Gruppe des periodischen Systems untersucht. Kaliumchlorid und Natriumchlorid sind durch Erhitzen im Trockenschrank auf 170° vorbehandelt worden, um Mutterlaugeneinschlüsse, an welchen besonders NaCl reich ist, auszutreiben. Da sonst keine Lösungskristalle zur Verwendung kamen, war eine Vorbehandlung der übrigen Salze nicht notwendig.

$LiCl$: $\varepsilon = 10{,}62$; $t = 19°$; $\lambda = 1800$ m.
$NaCl$: $\varepsilon = 5{,}6$; $t = 19°$; $\lambda = 1800$ m.
KCl: $\varepsilon = 4{,}54$; $t = 19°$; $\lambda = 1800$ m.
$RbCl$: $\varepsilon = 4{,}68$; $t = 19°$; $\lambda = 1800$ m.
$CsCl$: $\varepsilon = 6{,}34$; $t = 19°$; $\lambda = 1800$ m.

Die untersuchten Salze sind durchweg Mercksche Präparate (purissima, oder pro analysi), mit Ausnahme der Rubidium- und Cäsiumsalze. Rubidium war in Nitrat- und Cäsium in Sulfatform vorhanden (Präparat Kahlbaum). Die entsprechenden Carbonate und Chloride sind von mir hergestellt worden.

Bei Zusammenstellung der Meßergebnisse sieht man auf den ersten Blick, daß die Beziehung $\varepsilon = n^2$ nirgends erfüllt ist. Das ist nicht weiter verwunderlich, denn die untersuchten Salze sind Dielektrika mit quasistatisch gebundenen Ionen. Während im Gebiet optischer Frequenzen der Brechungsindex nur durch die Elektronenpolarisation bedingt ist, kommen im untersuchten Frequenzbereich die Schwingungen der sehr viel trägeren Ionen hinzu, deren Eigenfrequenzen im Ultrarot liegen[1]).

Tabelle 4 enthält die Werte der Alkalichloride.

Tabelle 4.

Salz	ε	n^2	$(\varepsilon-1)\frac{M}{d}$	$(n^2-1)\frac{M}{d}$ (*D*-Linie)
LiCl	10,62	2,75	195,5	35.5
NaCl	5,6	2,37	152	37,1
KCl	4,54	2,19	170	44,8
RbCl	4,68	2,19	205	52,1
CsCl	6,34	2,69	269	71,4

Man beachte den Parallelismus zwischen ε und n^2, ε ist am größten bei LiCl, sinkt über NaCl zum Minimum bei KCl und steigt dann wieder an bis CsCl. Genau dasselbe gilt für n^2. Multipliziert man ε oder besser $(\varepsilon - 1)$ mit dem Molekularvolumen M/d (M = Molgewicht, d = Dichte) und ebenso $(n^2 - 1)$ und trägt die sie erhaltenen Werte als Funktion der Stellenzahl des Kations auf, so erhält man folgende Kurven (Fig. 9). Diese Kurven haben gleiche Charakteristik, nur der Wert für Lithiumchlorid $(\varepsilon - 1)\,M/d$ fällt aus der Reihe.

Bezeichnet man $(\varepsilon - 1)\,M/d$ mit a und $(n^2 - 1)\,M/d$ mit b und bildet den Quotienten a/b, ebenso a_{CsCl}/a_{RbCl} und b_{CsCl}/b_{RbCl} usw., so bekommt man nachstehende Tabelle:

Tabelle 5.

Salz	a	b	a/b	(a)	(b)
LiCl	195,5	37,5	5,5		
NaCl	152,0	37,1	4,1	0,77	1,045
KCl	170	44,8	3,8	1,12	1,21
RbCl	205	52,1	3,94	1,205	1,165
CsCl	269	71,4	3,77	1,31	1,37

[1]) Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. VII, Kap. 22.

Mit Ausnahme von Lithiumchlorid erhält man für a/b einen Wert, der fast konstant ist und um 3,9 liegt, ebenso stimmen merkwürdigerweise die Quotienten (a) und (b) recht gut überein, was auf eine enge Beziehung zwischen n^2 und ε schließen läßt.

Von den Brechungsindizes der Carbonate sind leider nur sehr wenige bekannt, so daß sich Parallelen zu den entsprechenden ε-Werten kaum

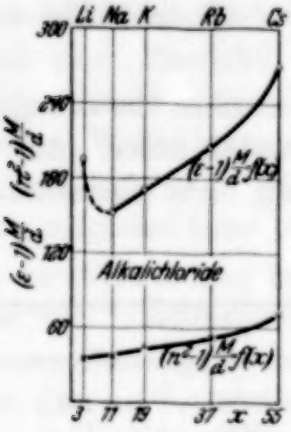


Fig. 9.

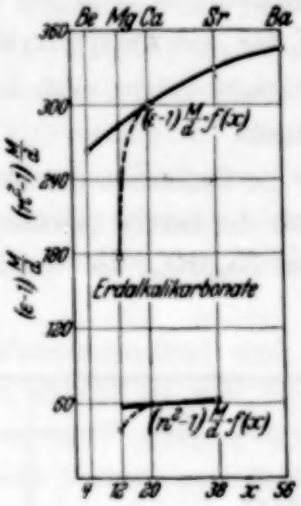


Fig. 10.

ziehen lassen. Ebenso fehlen bisher in der Literatur die Angaben der Dichten für die wasserfreien Salze Rb_2CO_3 und Cs_2CO_3.

Tabelle 6.

Salz	ε	n^2	$(\varepsilon-1)\frac{M}{d}=a$	$(n^2-1)\frac{M}{d}=b$	a/b	(a)	(b)
Li_2CO_3	4,9	2,25	131	43,2	3,04	2,53	1,35
Na_2CO_3	8,75	2,35	332	58	5,75		
K_2CO_3	4,96		300				
Rb_2CO_3	6,73						
Cs_2CO_3	6,53						
$BeCO_3$	9,7		253				
$MgCO_3$	8,1	2,6	176	39,7	4,52	1,7	1,5
$CaCO_3$	9,15	2,62	300	59,5	5,04	1,096	1,09
$SrCO_3$	8,85	2,53	329	64,1	5,13		
$BaCO_3$	8,53		346				

Die Kurve $(\varepsilon - 1)\, M/d$ als Funktion der Stellenzahl des Kations zeigt für die Carbonate der zweiten Gruppe folgenden Verlauf (Fig. 10).

Wenn der Wert für Magnesium so weit aus der Kurve fällt, so liegt das vor allem an dem großen Wert der Dichte von $MgCO_3 = 3{,}4$. Nun sind die übrigen Carbonate mit Ausnahme von $BeCO_3$ aus entsprechenden

Salzlösungen gefällt, bei Magnesium ist das nicht möglich, da man ein Gemisch von primärem und sekundärem Carbonat wechselnder Zusammensetzung erhält (Dichte $d = \sim 1{,}8$). $MgCO_3$ kommt nur als Mineral unter dem Namen Magnesit vor und es ist nicht angängig, die Dichten von Salzen verschiedener Entstehungsweise ohne weiteres miteinander in Verbindung zu bringen. Außerdem halte ich den ε-Wert für etwas zu klein, zumindest korrektionsbedürftig, weil mir kein geeigneter Metallmörser zur Verfügung stand, so daß das Pulver nicht genügend rein war.

Im übrigen gelten auch hier die bei den Alkalichloriden angestellten Überlegungen.

Über die Carbonate der ersten Gruppe ist nicht viel zu sagen, da vorläufig noch die bereits erwähnten Dichteangaben fehlen. Aus der Reihe fallen wird Na_2CO_3; das warum ist vorläufig nicht einzusehen.

Tabelle 7.

Salz	ε	λ	t
$LiCl$	10,62	1800	19°
$NaCl$	5,6	1800	19
KCl	4,51	1800	19
$RbCl$	4,68	1800	19
$CsCl$	6,34	1800	19
Li_2CO_3	4,9	1800	18
Na_2CO_3	8,75	1800	18
K_2CO_3	4,96	1800	18
Rb_2CO_3	6,73	1800	19
Cs_2CO_3	6,53	1800	18
$BeCO_3$	9,7	1800	18
$MgCO_3$	8,1	1800	18
$CaCO_3$	9,15	1800	18
$SrCO_3$	8,85	1800	18
$BaCO_3$	8,53	1800	18
$LiNO_3$	nicht zu messen		
$NaNO_3$	6,85	1800	18
KNO_3	4,37	1800	20
$RbNO_3$	nicht zu messen		
$CsNO_3$	" " "		
$Ca(NO_3)_2$	6,54	1800	19
$Sr(NO_3)_2$	5,33	1800	19
$Ba(NO_3)_2$	4,95	1800	19

Die Gruppe der Nitrate ist unvollständig, irgendwelche Schlüsse lassen sich daher kaum ziehen.

Das Resultat der Arbeit läßt sich also dahingehend zusammenfassen:

1. Es wurden die Carbonate und Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle untersucht, ebenso die Chloride der Alkaligruppe und deren Di-

elektrizitätskonstanten, soweit es möglich war, gemessen. Sie ergaben vorstehende Werte[1]) (Tabelle 7).

2. Die für die Genauigkeit der Mischmethode gemachte Annahme, daß Salz und Flüssigkeit sich gegenseitig nicht beeinflussen sollen, trifft sehr oft nicht zu. Es ist also von Fall zu Fall zu untersuchen, ob die durch Leitfähigkeit entstandene Dämpfung das Resultat fälscht. Der Fehler ist durch eine entsprechende Einrichtung zu kompensieren. Insbesondere ist festzustellen, wie weit die Erhöhung der Leitfähigkeit der Salze in das Gebiet der dielektrischen Nachwirkung hineinspielt, d. h. der Schwingungskreis ist mit einer Flüssigkeit bekannten Leitvermögens, deren höchst zulässige Grenze man entsprechend der benutzten Frequenz berechnen kann, zu eichen. Weiter hat es sich als zweckmäßig erwiesen, eine kürzere Wellenlänge als 1800 m zu wählen, um dem Gebiet der dielektrischen Nachwirkung möglichst fernzubleiben.

3. Die zur Verwendung kommenden Mischungsmittel sind auf das Sorgfältigste von Wasserspuren zu befreien, ebenso ist von den Salzen die adsorbierte Feuchtigkeit durch Trocknen im Exsikkator über P_2O_5 zu entfernen, da sonst Fehler durch dielektrische Verluste entstehen, welche erst bei sehr kurzen Wellenlängen verschwinden.

4. Für die Konstruktion des Meßkondensators ist maßgebend, daß die Elektrodenanordnung in Anbetracht ihres geringen Abstandes mechanisch so fest konstruiert ist, daß ein Verschieben der Elektroden gegeneinander ausgeschlossen ist. Der angegebene Siebplattenkondensator hat sich als zweckmäßig erwiesen.

5. Die Methode, aus Messungen an erstarrten Salzschmelzen direkt zu bestimmen, ist sehr fragwürdig, da man keine Gewähr dafür hat, wieweit durch Lunkerbildung und Risse Meßfehler entstehen. Die Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten von Salz und Metall ist zu berücksichtigen.

6. Die Gültigkeit der *Maxwell*schen Beziehung $\varepsilon = n^2$ wurde im Bereich der benutzten Frequenzen nirgends festgestellt, insbesondere sind die in der Literatur angegebenen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_{KCl} = 2{,}4$ und $\varepsilon_{KNO_3} = 2{,}7$, welche auf eine Gültigkeit schließen lassen, nicht bestätigt worden.

Es geht aber aus den Messungen hervor, daß ein Zusammenhang zwischen ε und n^2 auch bei diesen Frequenzen für feste Salze besteht, vor

---

[1]) Zum Vergleich siehe die Landolt-Börnsteinschen Tabellen und The international critical tables.

allem, daß eine Gesetzmäßigkeit aus dem glatten Verlauf der Kurven zu erkennen ist, welche näher zu untersuchen weiteren Forschungen vorbehalten bleibt.

Es ist mir ein angenehmes Bedürfnis, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze, welcher die Anregung zu dieser Arbeit gab, für das stetige Interesse und die Unterstützung, welche er mit zuteil werden ließ, den herzlichsten Dank auszusprechen. Gleichzeitig danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung der notwendigen Apparate.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Die spektralen Leuchtzonen vor Glimmentladungskathoden.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1932.)

Früher war über die Entdeckung einer äußerst dünnen, scharf abgegrenzten, grünen Leuchtzone berichtet worden, die im Astonschen Dunkelraum der Glimmentladung vor einer Mg-haltigen Kathode entsteht und durch die Anregungsfunktion der grünen Mg-Linie bedingt ist. Die Ausdehnung dieser Versuche auf andere Kathodenmaterialien ergab eine ganz entsprechende, ebenso schmale, gelbe Leuchtzone vor einer Na- und rote vor einer Li-Kathode, die durch die Anregungsfunktion der gelben Na-Linie und der roten Li-Linie hervorgerufen waren. Dagegen zeigte sich vor Zn-, Cd- und Tl-Kathoden keinerlei Anzeichen solcher Zonen. Vor einer Cs-Kathode war sie angedeutet, aber so lichtschwach, daß sie nicht gemessen werden konnte.

In einer früheren Veröffentlichung[1]) war eine helleuchtende, scharf abgegrenzte, grüne Zone beschrieben, die bei einer Glimmentladung an einer Mg-haltigen Kathode bei Spannungen oberhalb von 600 Volt auftritt und so dünn ist, daß sie nur etwa $^1/_8$ der Dicke des Astonschen Dunkelraumes ausmacht. In der folgenden Arbeit wird untersucht, bei welchen Metallen analoge Zonen auftreten.

Das Beobachtungsverfahren war ganz das gleiche wie in der erwähnten Arbeit. Zunächst wurde eine Zinkkathode von 400 mm Durchmesser benutzt, die zur Hälfte elektrolytisch mit einer Cd-Schicht überzogen war. Bei geringem Gasdruck und 1000 bis 2000 Volt Kathodenfall zeigte sich eine gut abgegrenzte, gelbliche Leuchtzone, die jedoch bei länger dauernder Einschaltung der Glimmentladung spurlos verschwand. Offenbar war sie durch eine Oberflächenverunreinigung der Kathode hervorgerufen, die sehr bald zerstäubte. Nachdem sie verschwunden war, gelang es auf keine Weise, vor dem Zn oder dem Cd irgendeine der Mg-Zone entsprechende helle Zone zu erhalten.

Darauf wurde die ganze Kathode durch Verdampfung mit sehr dünnem Na-Überzug versehen, worauf sogleich bei der Einschaltung in He eine

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **71**, 246, 1931.

sehr helle, scharf abgegrenzte, gelbe Zone erschien, die durch die Anregung der gelben Na-Linie hervorgerufen war. Ebenso wie die Mg-Zone war sie durch einen dunkleren Zwischenraum von der Kathode getrennt. Fig. 1 enthält den Abstand ihrer äußeren und Fig. 2 ihrer inneren Kante in Abhängigkeit vom Druck bei den Kathodenfällen 600, 1000, 2000 Volt. Sie führen zu den Beziehungen der Tabelle 1, in der auch die optische Dicke des Hittorfschen Dunkelraumes zum Vergleich eingetragen ist.

Die Na-Linie hat also ebenso wie die grüne Mg-Linie eine unmittelbar nach Erreichen der Anregungsspannung scharf ansteigende und sehr bald darauf wieder scharf abfallende Anregungsfunktion.

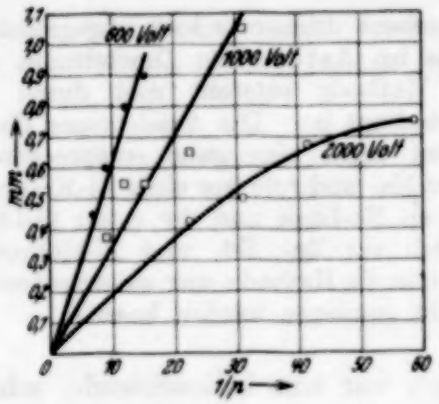


Fig. 1.

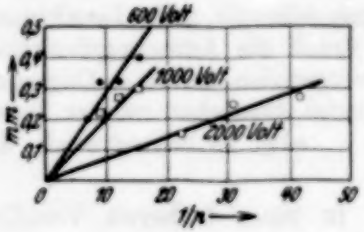


Fig. 2.

Hierauf wurde die Kathode gereinigt und in drei streifenförmige Zonen geteilt. Die erste dieser Zonen wurde mit einer konzentrierten Lösung von Li_2CO_3, die zweite mit Tl_2CO_3, die dritte mit Cs_2CO_3 bepinselt.

Tabelle 1.

Kathodenfall cm/mm Hg	600 Volt	1000 Volt	2000 Volt
$p \cdot d_i$	0,0029	0,0021	0,00072
$p \cdot d_a$	0,0062	0,0035	0,0019
$p \cdot d_{Hittorf}$	0,68	0,56	0,40

Beim Einschalten trat alsbald sehr schön und hell vor dem Li_2CO_3-Streifen die rote Leuchtzone der roten Li-Linie auf. Nachdem durch Dauereinschaltung und wiederholtes Spülen das Gefäß von störenden Fremdgasen genügend befreit war, konnte sie in Helium untersucht werden. Sie war fast ebenso lichtstark und scharf abgesetzt wie die Na- und die Mg-Zone, wies jedoch beiden gegenüber zwei wesentliche Unterschiede auf. Erstens

war die schmale, nicht leuchtende Zone zwischen Kathode und ihr so dünn, daß sie nicht mehr sicher geschätzt werden konnte, etwa von der Größenordnung 0,1 bis 0,2 mm. Zweitens zeigt Fig. 3, daß die äußere Kante dieser Li-Leuchtzone zwar anfangs auch proportional $^1/p$ zunimmt, später aber nicht mehr und bei größerem $^1/p$ teilweise sogar nach unten umbiegt. Für diese Erscheinung läßt sich leicht eine Erklärung finden.

Mit steigendem $1/p$, also abnehmendem Gasdruck sinkt die Stromdichte, und zwar ist sie p^2 proportional. Damit sinkt auch die Helligkeit der Leuchtzone. Die gesamte Stromstärke der Entladung, die bei den größten Helligkeiten 70 mA betrug, sank bei den kleinsten Helligkeiten

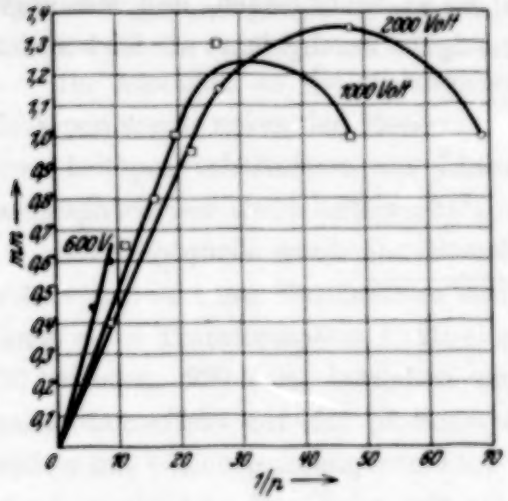


Fig. 3.

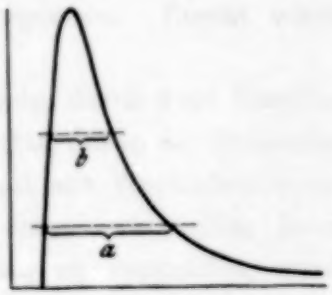


Fig. 4.

(größten $1/p$) auf 2 mA. Hat nun die Anregungsfunktion der Li-Linie den in Fig. 4 gezeichneten Verlauf, so wirkt ein Sinken der Helligkeit genau wie ein Heben der Reizschwelle des Auges relativ zu der Kurve, d. h., bei größerer Helligkeit wird die durch die Gerade $a - a$ herausgeschnittene Größe, bei geringer Helligkeit die wesentlich geringere Breite $b - b$ gemessen. Die Tatsache, daß die Breite der Leuchtzone bei Li mit abnehmender Intensität abnimmt, während sie es bei Mg gar nicht, bei Na nur in ganz geringem Grade (bei 2000 Volt) tut, führt also zu der Vermutung, daß der absteigende Ast der Anregungsfunktion bei der roten Li-Linie wesentlich flacher verläuft als bei der grünen Mg- und der gelben Na-Linie.

Infolgedessen wird die Angabe des Zusammenhangs der Breite der Leuchtzone mit $1/p$ einigermaßen unsicher. Die in der Tabelle 2 für größere

Helligkeiten gegebenen Werte können infolgedessen keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben.

Tabelle 2.

Kathodenfall cm/mm Hg	600 Volt	1000 Volt	2000 Volt
$p \cdot d_i$	—	—	—
$p \cdot d_a$	0,0074	0,0051	0,0044
$p \cdot d_{Hittorf}$	0,76	0,47	0,38

Vor dem Tl_2CO_3-Streifen gelang es auf keine Weise, eine Leuchtzone zu erhalten. Vor dem Cs_2CO_3-Streifen erschien zeitweise eine blaßblaue, äußerst schmale Zone. Sie war aber so lichtschwach, daß Messungen an ihr nicht mit der erforderlichen Genauigkeit durchgeführt werden konnten.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Messung des Intensitätsverhältnisses der Neon-Isotopen Ne_{20} und Ne_{22}.

Von **L. S. Ornstein** und **J. A. Vreeswijk jr.** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Februar 1932.)

Gemessen wurde das Isotopenverhältnis von atmosphärischem Neon an den Linien λ 5852 ($s\,{}^1P_1 - p\,{}^1P_0$) und λ 6402 ($s\,{}^3P_2 - p\,{}^3D_3$). Die zweite Linie ist ein Übergang nach dem metastabilen ${}^3D_3$-Niveau. In beiden Fällen wurde gefunden $Ne_{20} : Ne_{22} = 10 : 1$, woraus sich ein Atomgewicht von 20,18 für atmosphärisches Neon ergibt. — Auch wurde an beiden Linien der Isotopenabstand gemessen; wir fanden dafür 0,038 und 0,029 Å.

Im Anschluß an die statistischen Untersuchungen von Aston über Isotopen wurde neben den Messungen an Banden jetzt mit der Bestimmung von Isotopenverhältnissen aus Linienspektren begonnen. Zuerst wurde atmosphärisches Neon untersucht[1]).

Als Lichtquelle wurde ein Glasrohr (zwei Kugeln, durch 4 cm Kapillarrohr von etwa 1 mm Durchmesser verbunden) benutzt, das in den Sekundärkreis eines Transformators 1 : 20 eingeschaltet und mit Wechselstrom von 50 Perioden, 220 Volt, betrieben wurde. Um einen eventuellen Intermittentionseffekt auf der photographischen Platte zu vermeiden, wurde später mit Gleichspannung von 1500 Volt und einer Stromstärke von etwa 5 mA gearbeitet. Das Rohr war mit Neon von 2,2 mm Hg-Druck gefüllt.

Als Spektralapparate dienten ein Spektroskop als Monochromator und ein Stufengitter von 20 Stufen nach Michelson in stigmatischer Aufstellung. Das Auflösungsvermögen des Gitters beträgt bei λ 6000 rund 200000. Der kapillare Teil des Rohres wurde unmittelbar vor den Spalt des Spektroskops gebracht.

Da die Intensität der aus dem Gitter austretenden Strahlen eine Funktion $\frac{\sin^2 x}{x^2}$ des Austrittswinkels β ist [x, der lineare Abstand auf der Platte, ist (:) β], wurde darauf geachtet, stets im Maximum der Intensitätsverteilung zu messen.

Weiter stellte sich heraus, daß es notwendig war, die Temperatur innerhalb 0,1° C konstant zu halten, um scharfe Linien zu bekommen[2]).

Untersucht wurden die Linien λ 5852 und 6402. Bei den Aufnahmen

[1]) Untersuchungen an B, Li und Mg sind im Gange.

[2]) Vgl. auch: H. C. Burger u. P. H. van Cittert, Phys. ZS. **21**, 16, 1920.

wurden mehrere Expositionszeiten gewählt, um einerseits die Halbwertsbreite der Ne_{20}-Linie zu bestimmen und andererseits die Ne_{22}-Linie genügend stark zu erhalten.

Nachdem die Platten photometriert und die Photogramme vergrößert worden waren, wurden die Schwärzungen auf Intensitäten umgewertet und die asymmetrischen Kurven analysiert. Die Analyse lieferte, wie erforderlich ist, Kurven gleicher Form. Dabei ergab sich das Verhältnis $Ne_{20} : Ne_{22} = 10 : 1$ für beide Linienpaare, womit ein Atomgewicht 20,18 korrespondiert.

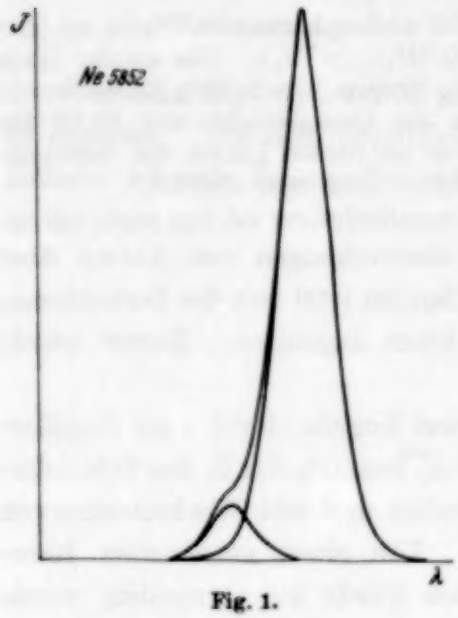


Fig. 1.

Zugleich wurden noch Wellenlängenmessungen ausgeführt. Dies geschah durch Bestimmung der linearen Dispersion für den Stand, worin das Stufengitter benutzt war, mit Hilfe von Daten, die Messungen von Snoek[1]) und van Geel[2]) entnommen wurden. So wurden gefunden die Isotopenabstände:

Ne 5852	0,038 Å
Ne 6402	0,029 Å

Diese Abstände sind um ein beträchtliches größer als diejenigen, die aus Bohrs Formel[3]) berechnet wurden. Auch Nagaoka und Mishima[4]), sowie Thomas und Evans[5]) finden eine bedeutende Abweichung, aber von derselben Größenordnung.

Zu bestem Dank sind wir Herrn Prof. Keesom in Leiden für das uns zur Verfügung gestellte Neon und den Herren H. J. Jurriëns und Boris Kahn für die überaus gute Hilfe bei der Arbeit verpflichtet.

Utrecht, Physisch Laboratorium der Rijksuniversiteit.

---

[1]) Dissertation J. L. Snoek jr., Utrecht 1929.
[2]) W. C. van Geel, Rev. d'Optique **2**, 445, 1923.
[3]) N. Bohr, Nature **92**, 231, 1913.
[4]) H. Nagaoka u. T. Mishima, Sci. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res. Tokyo 293, 1930.
[5]) E. Thomas u. E. J. Evans, Phil. Mag. **60**, 128, 1930.

Über einige Regelmäßigkeiten im Aufbau der Isotopen.

Von **A. Carrelli**, z. Zt. in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1932.)

Es wird in dieser Arbeit gezeigt, daß es möglich ist, die Isotope der Kerne vom Typus $4N_\alpha + 1$, $4N_\alpha + 2$, $4N_\alpha + 3$ eindeutig dem Kern vom Typus $4N_\alpha$ zuzuordnen. Die gefundenen Regelmäßigkeiten haben eine Ausnahme nur für die drei leichten Kerne Li 6, B 10, N 14 und für die radioaktiven Kerne Tl 208, Bi 212, Ac 228, Bi 210, Tl 210, Bi 214, Pa 234, U 234, U 238.

Die Anzahl der Elemente, welche bisher auf ihre Isotopen untersucht wurde, ist bereits so groß (71 von 92), daß sie gestattet, einige Regelmäßigkeiten im Auftreten der Isotopen aufzufinden.

Fig. 1 stellt die bis jetzt bekannten Isotopen dar. Der größte Teil von ihnen ist von Aston mit Hilfe des Massenspektrographen gefunden worden, einige konnten auf Grund von Messungen von Molekülbanden bestimmt werden[1]). Für mehrere Isotope ergab sich in der letzten Zeit eine Bestätigung durch die Hyperfeinstruktur der Atomspektren. Schließlich konnte die Existenz einiger leichter Isotopen aus der Untersuchung erzwungener Kernprozesse erschlossen werden. In Fig. 1 ist als Abszisse die Anzahl der Kernprotonen, als Ordinate die Anzahl der freien Elektronen, d. h. derjenigen Elektronen aufgetragen, welche bei Annahme dichtester α-Packung — d. h. wenn in einem Kern so viele α-Teilchen wirklich vorhanden sind, wie aus je vier Protonen und zwei Elektronen aufgebaut werden können — nicht in einem α-Teilchen enthalten sind. Die ausgezogenen Linien in Fig. 1 verbinden jeweils Isotope desselben chemischen Elements.

Die letzten experimentellen Ergebnisse bestätigen weiter das Becksche Isotopenschema für die Kerne vom Atomgewicht $4N_\alpha$. In den Kernen dieses Typus, soweit sie nicht radioaktiv sind, treten die Kernelektronen immer paarweise auf. Nachdem sich ergeben hat, daß im stabilen Tl, welches von Aston untersucht wurde, nur die Isotopen Tl 203 und Tl 205 vorkommen, kann man sagen, daß nur in drei Fällen Ausnahmen von der genannten Regel bekannt sind. Diese Ausnahmen beziehen sich auf die drei radioaktiven Isotope Tl 208, Bi 212, Ac 228[2]).

---

[1]) Z. B. weisen G. Hettner und W. Böhme, ZS. f. Phys. **72**, 95, 1931, mit Hilfe der Ultrarotbanden das Isotop Cl 39 nach.

[2]) An Stelle der in der Radioaktivität üblichen Bezeichnungen der radioaktiven Elemente verwenden wir auch für diese Isotope im folgenden durchgehend ihr chemisches Symbol und ihre Protonenzahl.

Wir wollen nun versuchen, die Isotope der drei anderen Typen — mit den Atomgewichten der Form $4N_a + 1$, $4N_a + 2$, $4N_a + 3$ — eindeutig den Kernen vom Typus $4N_a$ zuzuordnen. Wir beginnen mit den Kernen vom Gewicht $4N_a + 2$: Für diese Kerne wurden bisher drei Ausnahmen vom Beckschen Schema bei leichten Kernen gefunden (Li 6, B 10, N 14), ferner vier Ausnahmen bei radioaktiven Kernen (Bi 210, Tl 210, Bi 214, Pa 234). Die übrigen bekannten Isotope dieses Typus

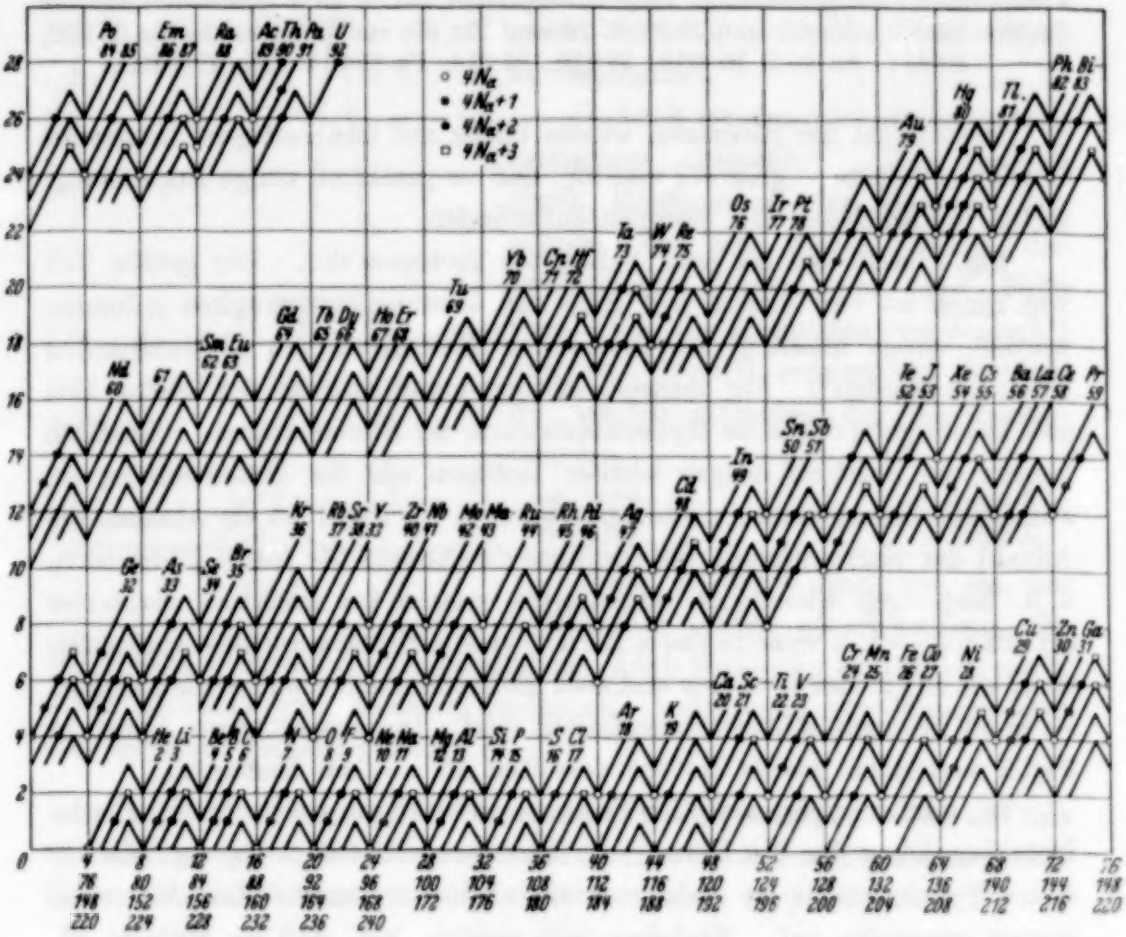


Fig. 1.

gehören Elementen mit gerader Ordnungszahl Z an und gehorchen daher der Regel, daß die Kernelektronen stets paarweise auftreten. Die Kerne vom Gewicht $4N_a + 2$ können nun in folgender Weise den Kernen des Typus $4N_a$ zugeordnet werden: Wenn ein Kern vom Gewicht $4N_a + 2$ existiert und die Zahl seiner „freien", d. h. nicht einem α-Teilchen angehörenden Elektronen, N_e ist, so existiert meistens auch ein Kern vom Gewicht $4N_a$ und der Anzahl von freien Elektronen $N_a - 2$. Diese Zu-

ordnung ist aber noch nicht genügend, weil sie für manche Kerne nicht zutrifft. Wenn dies aber der Fall ist, so existiert jeweils der Kern vom Atomgewicht $4(N_a + 1)$ und der Anzahl von freien Elektronen N_e. Die einzigen Kerne des Typus $4N_a + 2$, für welche die Anzahl der freien Elektronen gerade ist und für welche die angegebene Zuordnung nicht möglich ist, sind die beiden Isotope des Uran (U 234, U 238).

Für die Kerne des Typus $4N_a + 1$ und $4N_a + 3$ sind die Ausnahmen von der die Kernelektronen betreffenden Regel zahlreicher, aber auch diese Kerne lassen sich solchen vom Gewicht $4N_a$ zuordnen. Die Kerne vom Gewicht $4N_a + 1$ und von gerader Ordnungszahl Z, welche demnach eine ungerade Anzahl von Kernelektronen enthalten, sind nur dann gefunden worden, wenn auch der isotope Kern vom Gewicht $4N_a$ (und

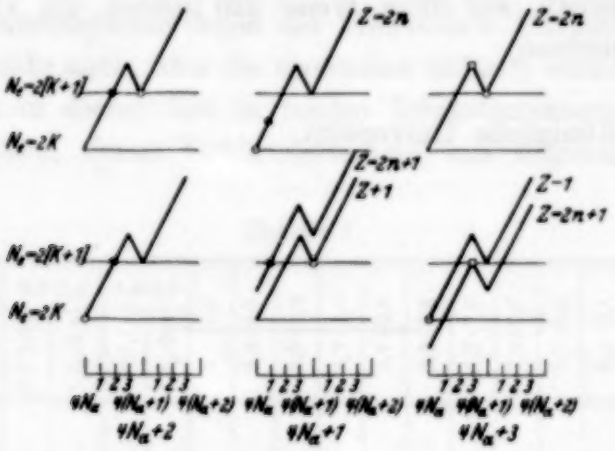


Fig. 2.

demnach $N_e - 1$-freien Elektronen) existiert. Andererseits kommen die Kerne vom Gewicht $4N_a + 1$ und von ungerader Ordnungszahl Z, d. h. von gerader Elektronenzahl, nur dann vor, wenn ein Kern vom Gewicht $4(N_a + 1)$ und von der Ordnungszahl $Z + 1$, d. h. von derselben Anzahl freier Elektronen bekannt ist. Ausnahmen von dieser Zuordnung bilden bis jetzt: Be 9, weil Be 8 nicht vorkommt[1]), Te 125, weil Te 124 nicht bekannt ist, und schließlich Sb 121, ebenfalls weil Te 124 bisher nicht gefunden wurde.

Kerne vom Gewicht $4N + 3$, von gerader Ordnungszahl, d. h. ungerader Elektronenzahl, sind nur dann beobachtet worden, wenn der Kern vom Gewicht $4(N_a + 1)$ und derselben Ordnungszahl (also mit der Anzahl freier Elektronen $N_e - 1$) gleichzeitig existiert. Endlich kommen Kerne

[1]) Nach Messungen des Be-Bandenspektrums von W. W. Watson u. A. E. Parker, Phys. Rev. **37**, 169, 1931, existiert wahrscheinlich auch ein Isotop Be 8.

vom Gewicht $4N_a + 3$ und ungerader Ordnungszahl, d. h. mit gerader Anzahl von Kernelektronen, in der Regel gleichzeitig mit den entsprechenden Kernen vom Gewicht $4N_a$ und der Ordnungszahl $Z - 1$, somit mit der Anzahl freier Elektronen $N_e - 2$, vor. Im letzteren Falle ergeben sich drei Ausnahmen: B 11, weil Be 8, wie oben bemerkt, nicht mit Sicherheit nachgewiesen ist; J 127, weil Te 124 nicht bekannt ist, was sich weiter oben ebenfalls schon bemerkbar machte; schließlich Ag 107, weil der zugehörige Kern der Masse 104 ein Isotop des Palladiums ist, welches noch nicht untersucht werden konnte.

In Fig. 2 sind die besprochenen Zuordnungen für die drei Kerntypen $4N_a + 1$, $4N_a + 2$, $4N_a + 3$ bei gleichzeitiger gerader bzw. ungerader Elektronenzahl schematisch dargestellt.

Es ist möglich, auf diese Weise 220 Isotope, die 71 Elementen angehören, einzuordnen.

Catania, Königliche Universität.

Zertrümmerung von Blei durch Ultrastrahlung.

Von **E. G. Steinke** und **H. Schindler** in Königsberg i. Pr.

(Eingegangen am 2. Februar 1932.)

Es wird nachgewiesen, daß die spontanen Ionisationsstöße von der Ultrastrahlung in dem umgebenden Panzer ausgelöst werden. Ihre hohe spezifische Ionisation spricht für *H*-Kerne, ihre Reichweite wird auf 10 cm Blei geschätzt. Aus der Stoßhäufigkeit ergibt sich eine Durchmessersumme von stoßenden und gestoßenen Teilchen von $3 \cdot 10^{-16}$ cm, was ebenfalls *H*-Kernen entspricht. Dies ist nicht vereinbar mit der Annahme von Elektronen als primären Ultrastrahlungskorpuskeln.

Die in den letzten zwei Jahren mit unserer Differentialapparatur[1]) ausgeführten Dauerregistrierungen der Hessschen Ultrastrahlung ermöglichen uns nunmehr auch, über die spontanen Stöße[2]) weiteres auszusagen.

Es wurden in dieser Zeit in beiden Ionisationskammern insgesamt 710 Stöße erhalten, deren Größenverteilung aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle 1.

Intervalle der Stoßgröße in 10^6 E.-Q.	0,0-0,7		0,7-1,4		1,4-2,1		2,1-2,8	2,8-3,5	3,5-4,2	4,2-4,9	4,9-5,6	5,6-6,3	6,3-7,0	7,0-7,7	7,7-8,4	8,4-9,1	9,1-9,8	9,8-10,5	Gesamtzahl der Stöße	
	0,0-0,35	0,35-0,7	0,7-1,05	1,05-1,4	1,4-1,75	1,75-2,1														
Zahl der Stöße in Kammer A	—	43	78	58	48	26	20	10	10	2	1	1	1	3	1	2	1	2	307	710
Zahl der Stöße in Kammer B	—	49	111	106	56	27	24	15	6	0	4	1	1	0	1	1	1	0	403	

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Kammern dürfte befriedigend sein und innerhalb der statistischen Fehlergrenzen liegen. Die maximal gefundene Ionenmenge pro Stoß beträgt demnach $1 \cdot 10^7$ Elementarquanten, die häufigste $1 \cdot 10^6$ E. Q. Ob noch eine in Betracht kommende Zahl kleinerer Stöße vorhanden ist, muß zunächst dahingestellt bleiben, da es wegen der allgemeinen Instrumentunruhe bei der bisher benutzten geringen Registriergeschwindigkeit schwierig ist, kleinere Stöße als $5 \cdot 10^5$ E. Q. mit Sicherheit zu erkennen.

---

[1]) E. G. Steinke, Phys. ZS. **31**, 1019, 1930; H. Schindler, ZS. f. Phys. **72**, 625, 1931.

[2]) G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 348, 1930; E. G. Steinke, ebenda **31**, 1022, 1930.

Im Jahre 1931 haben wir die Registrierungen so laufen lassen, daß der bisher die Kammern allseitig umschließende Bleipanzer von 10 cm Dicke nach oben im Winkel von $\pm 25^0$ geöffnet und ein zur Schließung dieser Öffnung ausreichendes 10 cm dickes Bleistück (4 Liter) durch einen Wagen automatisch stündlich abwechselnd über die eine oder andere Kammer gerollt wurde. Das Ergebnis zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

	Registrierdauer	Gemessene Zahl der Stöße, wenn		Zunahme der Stöße	
		oben kein Blei	oben 10 cm Blei	absolut	relativ
Kammer A	1345 Stdn. offen 1345 Stdn. geschlossen	58	102	44	76%
Kammer B	1345 Stdn. offen 1345 Stdn. geschlossen	49	83	34	69%
			Im Mittel	39 Stöße	

aus dem oberen Blei in 1345 Stdn. oder 0,029 Stöße/Std. u. Kammer.

Die Vergrößerung der Zahl der Stöße durch die obere Bleipanzerung zwingt zu dem Schluß, daß der die Ionisationsstöße verursachende Vorgang im Blei ausgelöst ist. Von den ohne den oberen Bleipanzer vorhandenen Stößen dürfte auch der größte Teil aus den seitlichen Panzerwänden stammen, was noch durch Messungen zu bestätigen ist[1]). Ein Teil könnte auch noch aus den 2 mm dicken Kupferhauben der Kammern herrühren. Es wird sich leicht durch Variieren der Absorberdicke die Tiefe der wirksamen Schicht und damit die Reichweite der die Ionisation hervorrufenden Teilchen feststellen lassen. Da sie aber die 2 mm-Kupfer durchschlagen, hat man mit Reichweiten von mehreren Zentimetern Blei zu rechnen.

Die Kammern (16 cm Durchmesser, Kohlensäurefüllung von 10 Atm.) haben etwa 240 cm Luftäquivalent. Die darin gebildeten Ionenmengen von 10^6 bzw. 10^7 E. Q./Stoß sind, da in solchen Druckkammern nur unvollständige Sättigung herrscht[2]), zur Berechnung der Ionenmenge bei Sättigung mit einem Faktor von der ungefähren Größe 3 zu multiplizieren. Die Mindestionisation pro Zentimeter Luftweg beträgt demnach bei der Annahme eines einzelnen ionisierenden Teilchens 1 bis $10 \cdot 10^4$ E. Q./cm Luftäquivalent. Sie ist also mindestens ebenso groß wie die eines H-Teilchens und übertrifft sie bei den maximalen Stößen noch um eine Größenordnung.

[1]) Siehe die Anmerkung zum Schluß.
[2]) E. G. Steinke u. H. Schindler, Die Naturwissensch. **21**, 15, 1932.

Wir möchten deshalb diesen Effekt als die Zertrümmerung von Blei durch Ultrastrahlung deuten, wobei ein oder mehrere H-Teilchen oder sonstige Atomtrümmer (Helium?) diese spontanen Ionisationsstöße hervorrufen[1]).

Die in den Kammern gemessene Ionisation von $3 \cdot 10^6$ bis $3 \cdot 10^7$ E. Q. pro Stoß entspricht bereits Energien von 10^8 bis 10^9 e-Volt. Bedenkt man, daß es sich hierbei nur um kleine Teile der gesamten Weglänge handeln dürfte und schätzt man diese auf die Größenordnung 10 cm Blei oder rund $7 \cdot 10^4$ cm Luftäquivalent, so erhält man bereits Energien von $7 \cdot 10^8$ bis $7 \cdot 10^9$ e-Volt. Eine genaue Kenntnis der hier erst geschätzten Reichweite wird die Möglichkeit einer neuen und von manchen sonst notwendigen Extrapolationen befreiten Energiebestimmung der Ultrastrahlung bieten.

Unter der Annahme einer mittleren Reichweite von 10 cm Blei lassen sich die Wirkungsquerschnitte der stoßenden Teilchen folgendermaßen schätzen: Die gemessenen aus den 400 cm^2 10 cm dicken Bleis stammenden Stöße ergeben eine Stoßhäufigkeit von 0,029 Stößen/(Stunde und 400 cm^2) oder $2 \cdot 10^{-8}$ Stößen/(sec und cm^2), wobei allerdings noch vernachlässigt ist, daß nicht alle in dem Blei ausgelösten Stöße auch die Kammer erreichen. Da der Kammerquerschnitt nur rund 200 cm^2 ist, verdoppeln wir deshalb obige Zahl und erhalten demnach für die Stoßhäufigkeit $4 \cdot 10^{-8}$ Stöße/sec und cm^2. Die Zahl der Ultrastrahlungskorpuskeln im Meeresniveau wird nach Bothe und Kolhörster[2]) zu 0,01 pro Sekunde und cm^2 geschätzt. Setzen wir der Größenordnung nach die Zahl der einfallenden Ultrastrahlungsquanten ebenso groß ein (sie dürfte in Wirklichkeit etwas kleiner sein), so ergibt sich das Verhältnis der beiden zu $4 \cdot 10^{-6}$. Die Zahl der in 10 cm^3 Blei (10 cm Blei wieder als Reichweite angesetzt) vorhandenen Atome beträgt $3{,}3 \cdot 10^{23}$, die Zahl der H-Kerne $6{,}8 \cdot 10^{25}$. (Wir können die Bindungsenergie der H-Teilchen untereinander, auch in der He-Bindung — $5 \cdot 10^{-5}$ Erg — als klein gegenüber der Ultrastrahlungsenergie — 1 bis $5 \cdot 10^{-3}$ Erg — betrachten.) Für die Summe der Wirkungsquerschnitte der stoßenden und gestoßenen Teilchen ergibt sich also

$$\frac{4 \cdot 10^{-6}\ cm^2}{6{,}8 \cdot 10^{25}} = 6 \cdot 10^{-32}\ cm^2 .$$

Die Durchmessersumme der stoßenden und gestoßenen Teilchen beträgt demnach $3 \cdot 10^{-16}$ cm, was mit den Schätzungen über die Größe des H-Kerns übereinstimmt. Dieser Befund ist nicht vereinbar mit der Vorstellung,

---

[1]) Bekanntlich treten die Stöße nicht auf, wenn die Ultrastrahlung völlig abgeschirmt ist. W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 100, 1930.

[2]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 772, 1929.

daß die Ultrastrahlung primär aus Elektronen besteht, da deren Durchmesser zu $2 \cdot 10^{-13}$ cm angenommen wird. Betrachtet man weiter die Stöße als H-Teilchen mit der sehr hohen spezifischen Ionisierung von 10^4 E. Q. pro cm Luftäquivalent, so entfällt auch die Möglichkeit einer Deutung der Korpuskeln der Ultrastrahlung als primäre H-Teilchen, da diese ja dann auch entsprechend ionisieren müßten. Die Deutung der Ultrastrahlung als Quantenstrahlung ist dagegen mit der Stoßhäufigkeit vereinbar.

Aus der gefundenen Stoßzahl von 0,029 Stößen/Stunde und 4000 cm^3 Blei, die wir aus dem erst erwähnten Grunde noch verdoppeln wollen, folgt für das Blei eine durch die Ultrastrahlung im Meeresniveau hervorgerufene „Radioaktivität" mit einer Halbwertszeit von $T = 2 \cdot 10^{23}$ Jahren. Von ähnlicher Größenordnung — entsprechend der Dichte und der Strahlungsintensität — ist demnach die „Radioaktivität" sämtlicher Materie an der Oberfläche der Erde, so weit sie der Ultrastrahlung ausgesetzt ist.

Die Messungen werden zurzeit mit wesentlich vergrößerter Apparatur fortgesetzt (500 Liter-Kammer mit 10 Atm. Kohlensäure, Ladungskompensation durch zwei gegenläufige Drehkondensatoren). Auch Koinzidenzmessungen sind in Vorbereitung. Auf die Möglichkeit der photographischen Fixierung der Bahnen in Plattenpaketen sei hingewiesen.

Der Helmholtz-Gesellschaft haben wir für die Bereitstellung von Krediten zu danken, mit denen die Untersuchungen finanziert werden konnten. Ein Teil der Hilfsapparate stammte aus früheren Bewilligungen der Notgemeinschaft für den einen von uns (Steinke). Herrn Professor Dr. W. Kaufmann schulden wir Dank für die zur Verfügung gestellten Institutshilfsmittel und für mannigfache Ratschläge.

Anmerkung bei der Korrektur. Die inzwischen ohne alles Blei ausgeführten Registrierungen ergaben nur noch 0,007 Stöße pro Stunde und Kammer, während früher mit seitlichem Blei 0,040 und mit allseitigem Blei 0,069 Stöße pro Stunde und Kammer gemessen wurden.

Königsberg i. Pr., I. Physikalisches Institut, 31. Januar 1932.

Über den Halleffekt in Gold-Silberlegierungen.

Von **Edmund van Aubel** in Gent.

(Eingegangen am 25. Januar 1932.)

Ornstein und van Geel[1]) haben kürzlich eine interessante Arbeit über Halleffekt und Gitterkonstanten der Gold-Silberlegierungen veröffentlicht, an die ich die folgenden Bemerkungen anschließen möchte.

1. In der Einführung geben die beiden holländischen Physiker an, daß A. W. Smith Untersuchungen über den Halleffekt an Wismut-Cadmiumlegierungen angestellt und eine Vergrößerung des Halleffekts durch Zusatz von Cadmium gefunden habe. In der zitierten Arbeit von A. W. Smith findet man Versuchsergebnisse über den Ettingshauseneffekt an Wismut-Cadmiumlegierungen; ein Zusatz von 1% Cadmium zum Wismut steigert die Stärke dieses Effektes; vom Halleffekt ist aber nicht die Rede[2]).

2. Bekanntlich existiert eine Beziehung zwischen dem Halleffekt und der Thermokraft von Metallen und Legierungen. Indessen gibt es Ausnahmen[3]). Es schien mir interessant, die Kurve, die die Veränderung des Halleffekts in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Silber-Goldlegierungen zeigt, mit der zu vergleichen, die die Veränderlichkeit der Thermokraft mit dieser Zusammensetzung angibt. Das ließ sich unmittelbar bewerkstelligen, da Sedström[4]) die Thermokraft dieser Legierungen bei 0 und 100° gemessen hat. Die Thermokraft dieser Legierungen ist auf Kupfer bezogen immer negativ und ihr Absolutwert durchläuft ein Maximum. Die Untersuchungen von Ornstein und van Geel haben gezeigt, daß der Halleffekt ein Minimum durchläuft, das für die Legierung erreicht wird, die 38 At.-% Silber enthält, während aus der Fig. 1 der Sedströmschen Arbeit hervorgeht, daß das negative Maximum der Thermokraft 68 At.-% Silber entspricht.

Laboratoire de physique de l'Université de Gand.

---

[1]) L. S. Ornstein u. W. Ch. van Geel, ZS. f. Phys. **72**, 488, 1931.

[2]) Wenn diese Behauptung von Ornstein und van Geel richtig wäre, so hätte man ein Maximum des Halleffektes ohne gleichzeitiges Maximum der Thermokraft.

[3]) Vgl. hauptsächlich in Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XIII, S. 261 den Fall des wasserstoffbeladenen Palladiums.

Ich werde demnächst eine Arbeit über den Halleffekt in den Legierungen des Antimons mit Silber, Zinn und Tellur veröffentlichen, die interessante Ergebnisse über die gegenseitige Abhängigkeit des Halleffektes und der Thermokraft bringt.

[4]) E. Sedström, Ann. d. Phys. (4) **59**, 137, 1919 (Fig. 1).

Chemische Reaktionen zwischen Metallsulfiden und Antikathodenmetall bei Aufnahmen des $K\beta$-Spektrums des Schwefels.

Von **Börje Svensson** in Lund.

(Eingegangen am 26. Januar 1932.)

Es wird über Versuche berichtet, auf Grund der Kenntnis der Affinität zwischen Metallen und Schwefel durch Studien von wahrscheinlich stattfindenden Reaktionen zwischen den Schwefelverbindungen und den unterliegenden Antikathodenmetallen in einer Röntgenröhre den Einfluß des Antikathodenmetalls auf das $K\beta$-Spektrum des Schwefels zu deuten.

Bei den leichteren Elementen ist nachgewiesen worden, daß sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren von der chemischen Bindung der Atome beeinflußt werden. Die ersten Andeutungen eines solchen Einflusses in den K-Absorptionsspektren wurden von Bergengren[1]) an Phosphor gefunden. Lindh[2]) hat zuerst an den Elementen Chlor, Schwefel und Phosphor entdeckt, daß sowohl die Valenz als auch die Art der umgebenden Atome für die Absorptionsspektren maßgebend sind. Daß auch das Emissionsspektrum bei den Elementen niedrigerer Ordnungszahlen von der chemischen Bindung beeinflußt wird, wurde zuerst von Lindh und Lundquist[3]) bei den $K\beta$-Linien der obenerwähnten Elemente nachgewiesen. Mehrere Forscher haben dann diese Erscheinung studiert. Einen Bericht hierüber hat Lindh[4]) in dem „Handbuch der Experimentalphysik" und Lundquist[5]) in seiner Dissertation geliefert. Weiter liegt eine soeben erschienene Arbeit von Deodhar[6]) vor.

Schon bei ihren ersten Untersuchungen über die $K\beta$-Linien des Schwefels hatten Lindh und Lundquist[3]) gefunden, daß die Struktur der $K\beta$-Linien nicht von dem emittierenden Atom eindeutig bestimmt wird. Die Linienstruktur variiert mit der gewählten Verbindung des emittierenden Atoms und für eine und dieselbe Substanz auch mit dem Antikathodenmaterial. Daß diese letzte Erscheinung chemischen Umsetzungen zwischen emittieren-

---

[1]) J. Bergengren, ZS. f. Phys. **3**, 247, 1920.
[2]) A. E. Lindh, Dissertation Lund 1923.
[3]) A. E. Lindh u. O. Lundquist, Ark. f. Mat., Astr., och Fysik **18**, Nr. 14, 34 u. 35, 1924.
[4]) A. E. Lindh, Handb. d. Experimentalphys. **24**, 2. Teil (Röntgenspektroskopie), S. 314.
[5]) O. Lundquist, Dissertation Lund 1931.
[6]) G. B. Deodhar, Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 647, 1931.

der Substanz und Antikathodenmaterial teilweis zuzuschreiben ist, ging aus den erhaltenen Versuchsresultaten hervor. Eine Erklärung der erhaltenen Linienbilder auf Grund dieser chemischen Umwandlungen setzt natürlich die Kenntnis der während des Kathodenstrahlenbombardements im Brennfleck stattfindenden Reaktionen voraus. Was Schwefel betrifft, so gab die chemische Literatur damals keine vollständige und zuverlässige Daten, um bestimmte Schlüsse über die auf der Antikathode zu erwartenden Reaktionen zu ziehen. Lindh und Lundquist hoben auch hervor, daß die Sekundärstrahlungsmethode besser geeignet ist, die Einwirkung der chemischen Bindung des emittierenden Atoms auf die Röntgenspektrallinien zu untersuchen, da bei dieser Methode die chemischen Reaktionen zwischen Antikathodenmaterial und emittierender Substanz vermieden werden. Inzwischen sind in letzter Zeit einige Arbeiten von Jellinek-Zakowsky[1]) und Britzke-Kapustinsky[2]) über die Affinität der Metalle zum Schwefel erschienen, die, wie ich im folgenden zeigen will, es möglich machen, unter gewissen Bedingungen einen Einblick in den Mechanismus der auf der Antikathode stattfindenden chemischen Reaktionen zu bekommen, wenn freier Schwefel und Sulfide als emittierende Substanzen benutzt werden. Mit der Kenntnis der erwähnten Reaktionen wird es dann möglich, Emissionsspektren mit größerer Sicherheit als vorher zu studieren. Das spektroskopische Vergleichsmaterial habe ich den Arbeiten von Lindh und Lundquist[3]) und der kürzlich erschienenen Dissertation von Lundquist[4]) entnommen.

Wird einem Metallsulfid MeS, wo Me ein zweiwertiges Metall bezeichnet, eine hohe Temperatur gegeben, so tritt eine thermische Dissoziation ein und es gilt:

$$2\ \mathrm{MeS} \rightleftarrows 2\ \mathrm{Me} + \mathrm{S}_2$$

und

$$K'_p = \frac{p^2_{\mathrm{Me}} \cdot p_{\mathrm{S}_2}}{p^2_{\mathrm{MeS}}}.$$

$K'p$ ist die Gleichgewichtskonstante und p_{Me}, p_{S_2} und p_{MeS} bezeichnen die Partialdrucke für Me bzw. S_2 und MeS. Zwei der Reaktionspartner, das Me und das MeS, liegen als Bodenkörper vor. Die zugehörigen Drucke p_{Me} und p_{MeS} können nicht alle Werte annehmen, sondern müssen — je nach der herrschenden Temperatur — den Dampfdrucken jener

[1]) E. Jellinek u. J. Zakowsky, ZS. f. anorg. Chem. **142**, 1, 1925.
[2]) E. V. Britzke u. A. E. Kapustinsky, ebenda **194**, 323, 1930.
[3]) A. E. Lindh u. O. Lundquist, l. c.
[4]) O. Lundquist, l. c.

Substanzen gleich sein. Die Gleichung, die das Gleichgewicht bestimmt, gestaltet sich dann folgendermaßen:

$$K_p = p_{S_2}.$$

Die Schwefeltension p_{S_2} wird ein Maß der Gleichgewichtskonstante. Wird die Schwefeltension größer als K_p, so verläuft die Reaktion nach links, wird die Schwefeltension dagegen kleiner als K_p, so verläuft die Reaktion nach rechts. Die Schwefeltension ist eine Funktion der absoluten Temperatur und kann bei jeder Temperatur nur einen einzigen Wert annehmen. Es fragt sich dann, was zu erwarten ist, wenn ein Metallsulfid auf die Antikathode einer Röntgenröhre gelegt wird. Wenn das Antikathodenmetall dasselbe ist wie das Metall in dem Sulfid, so kann man nur eine Dissoziation des Sulfids erwarten. Ist dagegen das Antikathodenmetall ein anderes wie das Metall in dem Sulfid, so treten unter gewissen Umständen chemische Reaktionen ein. Legen wir das Metallsulfid MeS auf das Antikathodenmaterial Me′, so geschieht folgendes. MeS wird zunächst zum Teil dissoziiert:

$$2\,\mathrm{MeS} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{Me} + \mathrm{S_2}.$$

Der entbundene Schwefel kann mit dem Antikathodenmaterial Me′ reagieren und man erhält die Beziehung:

$$2\,\mathrm{Me'S} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{Me'} + \mathrm{S_2}.$$

Die Schwefeltensionen bei einer bestimmten Temperatur bezeichnen wir mit p_{S_2} und p'_{S_2}. Wir haben drei Möglichkeiten. 1. $p_{S_2} > p'_{S_2}$. 2. $p_{S_2} \cong p'_{S_2}$. 3. $p_{S_2} < p'_{S_2}$. Im ersten Falle wird MeS zerlegt und Me′S wird gebildet und wir erhalten bei den Aufnahmen ein Me′S zugehöriges Spektrum. Im zweiten Falle entsteht ein Gleichgewichtzustand zwischen MeS und Me′S, und wir erhalten bei den Aufnahmen eine Überlagerung der für die beiden Sulfide charakteristischen Spektren. Im dritten Falle bleibt MeS unverändert und man erhält ein Spektrum, das MeS charakterisiert. Dies gilt jedoch nur, wenn die Temperatur so hoch wird, daß das Metall mit dem Schwefel merkbar reagiert. Als Beispiele der drei Typen der Reaktionen können folgende genannt werden: 1. Ag_2S auf Cu-Antikathode (siehe die Tabellen für p_{S_2} und p'_{S_2}). 2. FeS auf Cu-Antikathode. 3. Cu_2S auf Ag-Antikathode. Im zweiten Falle hatten wir eine Überlagerung von zwei Linienstrukturen. Eine quantitative Auffassung der Überlagerungserscheinung kann nicht aus den vorliegenden Photometerkurven erhalten werden, weil diese die wirklichen Intensitätsverhältnisse nicht darstellen. Als Beispiel der Überlagerung nannte ich FeS auf Cu-Antikathode. Wenn

man — was in diesem Falle selbstverständlich nicht ganz einwandfrei ist — die Photometerkurven von Cu_2S auf Cu-Antikathode und FeS auf Fe-Antikathode, die den Originalaufnahmen Lundquists[1]) direkt entnommen sind, addiert, wird eine Kurve erhalten, die derjenigen Kurve sehr ähnelt, die Lundquist bei seinen Aufnahmen von FeS auf der Cu-Antikathode erhalten hat.

Eine befriedigende quantitative Auffassung von den Mengeverhältnissen auf der Antikathode ist auch schwer zu bekommen, weil keine genauen Angaben über die Temperatur auf der Antikathode erhalten werden können. Für die folgende qualitative Überlegung nehmen wir als wahrscheinlichste Temperatur etwa 900° abs. an. Glücklicherweise hat dabei eine Unsicherheit der Temperatur von 100° oder mehr wenig zu bedeuten. Die chemischen Daten der Schwefeltensionen sind den oben zitierten Abhandlungen von Jellinek und Zakowsky[2]), sowie von Britzke und Kapustinsky[3]) entnommen. Die Schwefeltensionen sind aus den Diagrammen von log p_{S_2} als Funktion der Temperatur abgeleitet.

Die Resultate meiner Ausführungen sind in vier Tabellen eingeordnet, eine Tabelle für jedes Antikathodenmaterial Cu, Ag, Fe und Al.

Es folgt hier eine Beschreibung der Tabellen:

Cu-*Antikathode.* Wenn man Schwefel auf die Cu-Antikathode legt, hat man zu erwarten, daß der Schwefel sich mit Cu vereinigt und Cu_2S gebildet wird. In diesem Falle erhält man auf der photographischen Platte eine Linienstruktur, die für Cu_2S bezeichnend ist. CuS auf der Cu-Antikathode bleibt nicht unverändert, da CuS zum Teil in Cu_2S und S_2[4]) zerfällt, und der freie Schwefel sich mit dem Antikathodenmaterial vereinigt. Die Sulfide FeS, CoS und PbS haben Schwefeltensionen, die sich von der Tension des Cu_2S nicht sehr unterscheiden. (Wenn die Logarithmen der Schwefeltensionen für das aufgelegte Sulfid und für das Sulfid des Antikathodenmetalls sich um etwa eine Einheit oder weniger unterscheiden, wird im folgenden eine Überlagerung vorausgesetzt.) Es ist deshalb eine Überlagerung der Spektren von FeS—Cu_2S bzw. CoS—Cu_2S, PbS—Cu_2S zu erwarten. Das von Lundquist untersuchte SnS_2[4]) zerfällt schon bei 250°C in SnS und S_2. Die Schwefeltensionen des Cu_2S und das SnS trennen sich nicht sehr, weshalb eine Überlagerung von Cu_2S- und SnS-

---

[1]) O. Lundquist, Dissertation Lund 1931, S. 41 u. 43.
[2]) E. Jellinek u. J. Zakowsky, l. c.
[3]) E. V. Britzke u. A. F. Kapustinsky, l. c.
[4]) F. Damm u. F. Krafft, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 4778, 1907. E. F. Allen u. R. H. Lombard, Sill. Journ. (4) **43**, 175, 1917.

Tabelle 1. Cu-*Antikathode.*

Substanz	log p'_{S_2} in Atm.	log p_{S_2} in Atm.	Autoren[1]) der p_{S_2}-Messungen	Linien-Struktur zu erwarten	Gefundene Linien-Struktur	Autoren der Spektral-aufnahmen[3])
S	— 9,7	—		Cu_2S	Cu_2S	L — L, L
FeS . .	(J-Z, B-K)	— 9,8	J-Z, B-K	Cu_2S — FeS[2])	Cu_2S — FeS	L — L, L
CoS . .		— 9,8	J — Z	Cu_2S — CoS	Cu_2S — CoS	L
CuS . .		— 9,7	—	Cu_2S + CuS	Cu_2S	L — L, L
Cu_2S . .		— 9,7	J — Z	Cu_2S	Cu_2S	L
ZnS . .	(T=1000° — 8,4)	(T=1000° —10,8)	J — Z	ZnS	(ZnS)[5]	L — L, L
Ag_2S . .		— 6,1	J — Z	Cu_2S	Cu_2S	L — L, L, D
CdS . .		—14,0	B — K	CdS	(CdS)[5]	L — L, L, D
SnS(SnS_2)		— 9,3	J-Z, B-K	Cu_2S — (SnS)	Cu_2S[5])	L (SnS_2)
Sb_2S_3 . .		— 5,0	J-Z, B-K	Cu_2S	Cu_2S	L
HgS . .		— 2,2	J — Z	Cu_2S	Cu_2S	L
PbS . .		— 9,3	J — Z[4])	Cu_2S — PbS	Cu_2S — PbS	L — L, L
Bi_2S_3 . .		— 3,8	J-Z, B-K	Cu_2S	Cu_2S	L

Strukturen zu erwarten ist. Der entbundene Schwefel von SnS_2 aber reagiert mit dem Antikathodenmetall und Cu_2S wird gebildet. Wir haben also bei SnS_2 auf Cu-Antikathode eine überwiegende Cu_2S-Struktur zu erwarten. Die Schwefeltensionen der Sulfide Ag_2S, Sb_2S_3, HgS und Bi_2S_3 haben viel größere Werte als die Schwefeltension des Cu_2S. Auf der photographischen Platte ist in diesem Falle Cu_2S-Struktur zu erwarten. Die Schwefeltension des ZnS ist nur in der Literatur für 1000° abs. angegeben, weshalb die Schwefeltension des ZnS mit der des Cu_2S bei 1000° abs. zusammengestellt wird. Ein ZnS zugehöriges Spektrum ist zu erwarten. Die Schwefeltension des CdS ist kleiner als die des Cu_2S, weshalb eine CdS-Struktur zu erwarten ist.

Bei ZnS und CdS auf Cu-Antikathode hatten wir ZnS- und CdS-Strukturen zu erwarten, aber wenn die erhaltenen Strukturen mit denen verglichen werden, die auf der Ag- und Al-Antikathode erhalten werden, sind sie nicht gleich. Bei CdS auf Cu-Antikathode findet Lundquist[6]) ein Schwärzungsband, dessen Intensitätsmaximum nahe bei 5016,9 X-E. liegt. Weiter findet er eine schwache Linie bei 5032,4 X-E. CdS auf Ag- und Al-Antikathode gibt drei Linien. Die stärkste Linie 5016,9 X-E. fällt

[1]) J—Z: Jellinek u. Zakowski; B—K: Britzke u. Kapustinsky.

[2]) Cu_2S — FeS bedeutet eine Überlagerung der Spektren von Cu_2S und FeS.

[3]) L—L: Lindh—Lundquist; L: Lundquist; D: Deodhar.

[4]) E. Jellinek u. E. Deubel (ZS. f. Elektrochem. **35**, 385, 1929) haben die Schwefeltension von PbS untersucht.

[5]) Siehe die Beschreibung der Tabelle.

[6]) O. Lundquist, Diss. Lund, 1931, S. 46.

mit dem soeben erwähnten Intensitätsmaximum zusammen und die schwache Linie bei 5032,4 X-E. findet man bei allen drei Antikathodenmetallen. Eine zwischen den genannten Linien gelegene Linie bei 5021,8 X-E. fehlt bei CdS auf der Cu-Antikathode. Das Schwärzungsband bei CdS auf der Cu-Antikathode kann durch eine Überlagerung erklärt werden. Der Unterschied der Logarithmen der Schwefeltensionen von CdS und Cu_2S ist bei der angenommenen Temperatur so groß, daß eine Überlagerung nicht zu erwarten ist, aber wie man in den Diagrammen von Britzke und Kapustinsky sieht, nähern sich die Schwefeltensionen sehr schnell, wenn die Temperatur höher wird, so daß man bei etwas höherer Temperatur eine Überlagerung zu erwarten hat. Bei ZnS auf Cu-Antikathode kann mit Sicherheit keine derartige Diskussion geführt werden, weil die Änderung der Schwefeltension für ZnS mit der Temperatur nicht bekannt ist, aber man kann vermuten, daß ZnS auf der Cu-Antikathode sich wie CdS auf der Cu-Antikathode verhält.

Ag-*Antikathode*. Bei der Ag-Antikathode finden wir, daß die Werte der Schwefeltensionen für FeS, CoS, PbS, Cu_2S, ZnS und CdS viel niedriger sind als der Wert für Ag_2S. Wir finden hier auch die für die erwähnten Sulfide charakteristischen Lininenstrukturen. Das von Lundquist untersuchte SnS_2 zerfällt in SnS und S_2, wie bereits erwähnt worden ist. Eine direkte Reaktion zwischen SnS und Ag findet nicht statt, weil

Tabelle 2. Ag-*Antikathode.*

Substanz	log p_{S_2} in Atm.	log p_{S_2} in Atm.	Autoren der p_{S_2}-Messungen	Linien-Struktur zu erwarten	Gefundene Linien-Struktur	Autoren der Spektral-aufnahmen
FeS . .	— 6,1	— 9,8	J-Z, B-K	FeS	FeS	L
CoS . .	(J — Z)	— 9,8	J — Z	CoS	CoS	L
CuS . .		— 9,7	—	$Cu_2S + (Ag_2S)$?	Cu_2S	L, D
Cu_2S . .		— 9,7	J — Z	Cu_2S	Cu_2S	L
ZnS . .	(T = 1000° — 5,3)	(T = 1000° — 10,8)	J — Z	ZnS	ZnS	L
Ag_2S . .		— 6,1	J — Z	Ag_2S	Ag_2S	L, D
CdS . .		—14,0	B — K	CdS	CdS	L
SnS(SnS_2)		— 9,3	J-Z, B-K	SnS — Ag_2S	SnS — Ag_2S	L (SnS_2)
Sb_2S_3 . .		— 5,0	J-Z, B-K	Sb_2S_3 — Ag_2S	Sb_2S_3 — Ag_2S	L
HgS . .		— 2,2	J — Z	Ag_2S	Ag_2S	L
PbS . .		— 9,3	J — Z	PbS	PbS	L
Bi_2S_3 . .	(T = 810° — 6,7	— 3,8	J-Z, B-K	Ag_2S — (Bi_2S_3)	Ag_2S — Bi_2S_3	L
		(T = 810° — 6,7)				

eine große Differenz zwischen den Schwefeltensionen für Ag_2S und SnS besteht, aber der entbundene Schwefel reagiert mit dem Antikathodenmetall und Ag_2S wird gebildet. Wir haben also in diesem Falle eine Überlagerung von SnS- und Ag_2S-Strukturen zu erwarten. Bei CuS auf Ag-Antikathode könnte man eine Überlagerung von Cu_2S- und Ag_2S-Strukturen erwarten, da CuS in Cu^2S und S zerfällt und der freie Schwefel sich mit dem Antikathodenmaterial vereinigt. Die Spektralaufnahmen aber zeigen nur Cu_2S-Struktur, was dadurch erklärt werden kann, daß CuS und Cu_2S in größerer Menge als Ag_2S vorkommen, so daß das erhaltene Spektrum CuS und Cu_2S charakterisiert. Die Schwefeltensionen der Sulfide Sb_2S_3 und Bi_2S_3 sind nicht sehr von der Schwefeltension von Ag_2S verschieden und man hat hier eine Überlagerung von Sb_2S_3—Ag_2S und Bi_2S_3—Ag_2S. Bei Bi_2S_3 auf der Ag-Antikathode ist die Differenz zwischen $\log p'_{S_2}$ und $\log p_{S_2}$ bei 900° abs. 2,3. Man sollte also bei dieser Temperatur überwiegend die Struktur des Ag_2S erwarten. Indessen variiert die Schwefeltension des Bi_2S_3 besonders stark mit der Temperatur, mehr als irgendeine der anderen erwähnten Sulfide, was man unmittelbar aus den Diagrammen über $\log p_{S_2}$ als Funktion der Temperatur ersieht. Die Temperatur braucht nur um 90° erniedrigt zu werden, damit die erwähnte Differenz Null wird; und es ist deshalb durchaus verständlich, daß Lundquist eine Überlagerung gefunden hat. Die Schwefeltension des HgS ist viel größer als die des Ag_2S, weshalb zu erwarten ist, daß es auf der Platte eine Ag_2S-Struktur ergibt.

Fe-*Antikathode.* Freier Schwefel auf Fe-Antikathode gibt FeS-Struktur. Bei CuS auf Fe-Antikathode ist eine Überlagerung der beiden Linienstrukturen zu erwarten, aber es wird die Cu_2S-Struktur erhalten. Wie vorher erwähnt wurde, erhielt Lundquist bei FeS auf Cu-Antikathode eine Überlagerung von Cu_2S- und FeS-Strukturen. Die Diskrepanz kann erklärt werden, wenn die Temperatur auf der Fe-Antikathode größer ist als auf der Cu-Antikathode. Lindh und Lundquist

Tabelle 3. Fe-*Antikathode.*

Substanz	$\log p'_{S_2}$ in Atm.	$\log p_{S_2}$ in Atm.	Autoren der p_{S_2}-Messungen	Linien-Struktur zu erwarten	Gefundene Linien-Struktur	Autoren der Spektral-aufnahmen
S	— 9,8	—	—	FeS	FeS	L — L, L
CuS (Cu_2S) .		— 9,7	J — Z	Cu_2S — (FeS) [1]	Cu_2S	L — L
FeS		— 9,8	J — Z, B — K	FeS	FeS	L — L, L

[1]) Siehe die Beschreibung der Tabelle.

haben bei ihren Aufnahmen wahrscheinlich einen größeren Effekt gehabt als Lundquist bei seinen Aufnahmen, weshalb eine höhere Temperatur zu erwarten ist. Weiter ist die Wärmeleitung von Fe viel niedriger als die Wärmeleitung von Cu, woraus folgt, daß die Kühlung der Antikathodenfläche nicht so gut wie bei der Cu-Antikathode ist, was auch dazu beiträgt, daß die Temperatur erhöht wird.

Al-*Antikathode.* Bei einer Durchforschung der chemischen Literatur über Al_2S_3 finden wir, daß Al und S bei niedrigeren Temperaturen miteinander nicht reagieren. Bei der Herstellung von Al_2S_3 aus den reinen

Tabelle 4. Al-*Antikathode.*

Substanz	log p'_{S_2} in Atm.	log p_{S_2} in Atm.	Autoren der p_{S_2}-Messungen	Linien-Struktur zu erwarten	Gefundene Linien-Struktur	Autoren der Spektral-aufnahmen
S		—	—	(S)		
FeS . . .	?[1])	— 9,8	J – Z, B – K	FeS	FeS	L — L, L
CoS . . .		— 9,8	J — Z	CoS	CoS	L
CuS . . .		— 9,7	—	Cu_2S + (S)?	Cu_2S	L — L, L
Cu_2S . . .		— 9,7	J — Z	Cu_2S	Cu_2S	L
ZnS . . .		(T = 1000°) — 10,8	J — Z	ZnS	ZnS	L — L, L
Ag_2S . . .		— 6,1	J — Z	Ag_2S	Ag_2S	L — L, L
CdS . . .		—14,0	B — K	CdS	CdS	L — L, L
SnS (SnS_2)		— 9,3	J – Z, B – K	SnS + (S)	SnS + (S)	L – L, L (SnS_2)
Sb_2S_3 . .		— 5,0	J – Z, B – K	Sb_2S_3	Sb_2S_3	L
HgS . . .		— 2,2	J — Z	(HgS) + (S)	(S)	L
PbS . . .		— 9,3	J — Z	PbS	PbS	L
Bi_2S_3 . . .		— 3,8	J – Z, B – K	Bi_2S_3	Bi_2S_3	L

Elementen muß die absolute Temperatur 1400° sein. In den Beschreibungen über die Herstellung von Al_2S_3 aus Al und anderen Sulfiden[2]) wird überall darauf hingewiesen, daß — trotzdem pulverisiertes Al verwandt worden ist — die Reaktionstemperatur immer höher gewesen ist, als diejenige, die wir auf der Al-Antikathode erhalten können. Die Schwefeltension des Al_2S_3 ist nicht bekannt, wenn aber eine angenäherte Berechnung mit Kenntnis der Bildungswärme[3]) gemacht wird, erhält man einen Wert von etwa — 20 für den Logarithmus der Schwefeltension. Trotzdem alle Sulfide, deren $K\beta$-Spektren untersucht worden sind, und deren Schwefeltensionen bekannt sind, größere Werte der Schwefeltensionen haben als Al_2S_3, ist deshalb nach der soeben geführten Diskussion das für jedes Sulfid charakteristische Spektrum zu erwarten. Bei S auf Al-Antikathode ist nach der-

[1]) Siehe die Beschreibung der Tabelle.
[2]) N. Parravano u. P. Agostini, Gazz. chim. ital. **49** [1], 103, 1919.
[3]) E. Jellinek u. J. Zakowsky, l. c. S. 52.

selben Überlegung, die für S charakteristische Linienstruktur zu erwarten. (Die von Lundquist nach der Primärmethode erhaltene Linienstruktur von S auf Al-Antikathode ist ein Schwärzungsband, mit der Sekundärmethode erhält er dagegen drei Linien. Dieser Unterschied der Linienstrukturen kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß die Temperaturen bei den beiden Emissionsvorgängen sich wahrscheinlich um etwa 600° unterscheiden und daß nach der Primärmethode der Schwefel in fließendem Zustand, nach der Sekundärmethode in festem Zustand vorkommt.) Das HgS auf der Al-Antikathode wird beinahe vollständig dissoziiert, und es ist ein Spektrum, das für S auf Al bezeichnend ist, zu erwarten. Bei SnS_2 auf Al ist eine Linienstruktur, die für SnS + S charakteristisch ist, zu erwarten, weil SnS_2, wie ich oben hervorgehoben habe, bei 250° C in SnS und S zerfällt. Dasselbe ist bei CuS auf Al-Antikathode zu erwarten, da CuS in S und Cu_2S zerfällt. Wir haben dann eine Überlagerung von S/Al und Cu_2S-Strukturen zu erwarten. Die Spektralaufnahmen aber zeigen ausschließlich Cu_2S-Struktur. Dies kann dadurch erklärt werden, daß nur ein kleiner Teil von CuS dissoziiert wird, so daß nur eine kleine Menge von freiem Schwefel gebildet wird. Weiter kann auch eine Ursache der Cu_2S-Struktur sein, daß die Intensität von Cu_2S größer ist als die von S/Al.

Wie aus der vorliegenden Untersuchung hervorgeht, ist es möglich, mit größerer Sicherheit als vorher die Spektren der Sulfide zu deuten. Lindh und Lundquist haben immer an die Möglichkeit chemischer Reaktionen gedacht und aus früher angegebenen Gründen keine Deutung der erhaltenen Linienstrukturen gegeben. Außer den von mir benutzten Materialien von Lindh und Lundquist über Spektren liegt die oben zitierte Arbeit von Deodhar vor. Nach dem, was ich oben angeführt habe und besonders mit Rücksicht auf die verschiedenen Linienbilder, die ein und dasselbe Sulfid je nach dem benutzten Antikathodenmaterial gibt, scheint es mir, als ob mehrere der von Deodhar gezogenen Schlüsse weniger zuverlässig sind.

Den Herren Professoren Dr. John Koch und Dr. A. E. Lindh und dem Herrn Privatdozenten Dr. O. Lundquist schulde ich den besten Dank für kritische Diskussionen.

Lund, Fysiska Institutionen, Januar 1932.

Über Strom und Bewegungsgröße in der Diracschen Theorie des Elektrons.

Von **W. Elsasser** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 26. Januar 1932.)

In der Relativitätstheorie ist der Impuls nicht mehr der Geschwindigkeit proportional. Die Abweichungen werden berechnet, und es wird gezeigt, daß sie zu einem neuen Mechanismus der Elektrizitätsleitung Anlaß geben. Es wird versucht, die Supraleitung als einen Effekt dieser Art zu erklären.

In der Diracschen Theorie entsprechen bekanntlich die vierreihigen α-Operatoren den Geschwindigkeiten der klassischen Mechanik[1]). Für unsere Zwecke genügt es, die Erwartungswerte dieser Operatoren zu berechnen, der Erwartungswert eines Operators α ist gegeben durch

$$\bar{\alpha} = \sum_{i,k=1}^{4} \int \psi_i^* \, \alpha \, (ik) \, \psi_k \, dS ,$$

wobei die Summe über die vier Spinorkomponenten zu erstrecken ist. In den Diracschen Gleichungen (zunächst ohne äußeres Feld):

$$\frac{W}{c} = \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \alpha_4 mc , \tag{1}$$

mögen die α etwa die Werte haben:

$$\alpha_1 = \varrho_3 \sigma_1, \quad \alpha_2 = \varrho_3 \sigma_2, \quad \alpha_3 = \varrho_3 \sigma_3, \quad \alpha_4 = \varrho_1,$$

wobei die ϱ und σ den Vertauschungsrelationen

$$\varrho_1 \varrho_2 = i \varrho_3 \qquad \varrho_1^2 = 1$$
$$\sigma_1 \sigma_2 = i \sigma_3 \qquad \sigma_1^2 = 1$$

nebst zyklischen Permutationen genügen. Um den Erwartungswert von α_1 zu finden, multiplizieren wir zunächst Gleichung (1) mit α_1 und erhalten:

$$\alpha_1 \frac{W}{c} = p_1 + i \sigma_3 p_2 - i \sigma_2 p_3 + i \varrho_2 mc. \tag{2}$$

Nun ist der Erwartungswert eines hermitischen Operators eine reelle Zahl. Gehen wir also in (2) beiderseits zu den Erwartungswerten über, so erhalten wir durch Trennung von Realteil und Imaginärteil:

$$\overline{\alpha_1} = \frac{\overline{c p_1}}{W} .$$

---

[1]) G. Breit, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 553, 1928; V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929; E. Schrödinger, Berl. Ber. 1930, S. 418. Die vorliegende Arbeit schließt an die Betrachtungen von Schrödinger über die „Zitterbewegung" an und unterscheidet sich nur in der Methode von diesen.

Diese Formel entspricht völlig dem Zusammenhang, der in der nicht quantisierten relativistischen Punktmechanik zwischen Geschwindigkeit und Impuls besteht. Ebenso erhalten wir die Beziehung

$$\overline{\alpha_4} = \frac{mc^2}{W}.$$

Wir betrachten jetzt den Fall, daß ein skalares äußeres Potential vorhanden ist:

$$\frac{W - e\Phi}{c} = \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \alpha_4 mc.$$

Wir multiplizieren beiderseits mit $\alpha_1 (W - e\Phi)^{-1}$ und entwickeln dann

$$(W - e\Phi)^{-1} = W^{-1} + e\Phi W^{-2} + \cdots$$

Für den Erwartungswert erhalten wir so:

$$\overline{\alpha_1} = \frac{\overline{cp_1}}{W} - \frac{ce}{W^2} \Re e\, [\overline{\Phi p_1} + \overline{i\sigma_3 \Phi p_2} - \overline{i\sigma_2 \Phi p_3}],$$

wobei $\Re e$ den Realteil bedeutet. Die Operationen: Bildung des Realteils und Bildung des Erwartungswertes sind miteinander vertauschbar. Nun ist der Real- bzw. Imaginärteil eines beliebigen Operators Q gegeben durch:

$$\Re e\, Q = \frac{1}{2}(Q + Q^+),$$

$$\Im m\, Q = \frac{1}{2i}(Q - Q^+).$$

Unter Berücksichtigung der Formel

$$f(x)\, p_x - p_x f(x) = \frac{ih}{2\pi} \frac{df}{dx}$$

findet man das folgende Resultat, das wir sogleich in vektorieller Form anschreiben:

$$\overline{\boldsymbol{\alpha}} = \frac{c\overline{\boldsymbol{p}}}{W} + \frac{ce}{2W^2} \overline{(\Phi \boldsymbol{p} + \boldsymbol{p}\Phi)} - \frac{ceh}{4\pi W^2} \overline{[\boldsymbol{\sigma}, \operatorname{grad} \Phi]}. \qquad (3)$$

Dabei bedeuten die eckigen Klammern das vektorielle Produkt.

Wir kommen nun zur Diskussion der physikalischen Bedeutung dieser Gleichung. Da der Erwartungswert von $\boldsymbol{\alpha}$ einem mittleren Transport von Elektrizität entspricht, so zeigt die Gleichung (3), daß außer dem gewöhnlichen mechanischen Ladungstransport, der mit der Existenz einer proportionalen Bewegungsgröße verbunden ist, noch ein unmechanischer Transport stattfindet, dem keine Bewegungsgröße zukommt. Diese „impulslose" Elektrizitätsbewegung wollen wir näher betrachten. Zu diesem Zweck stellen wir uns ein Elektron vor, das sich in einem periodischen Kraftfeld befindet und durch eine gewisse ψ-Funktion dargestellt werde.

Der Zustand dieses Elektrons sei stationär, und zwar nicht in dem in der Gittertheorie üblichen Sinne einer gleichmäßig durch das Gitter fortschreitenden Bewegung, sondern im strengen Sinne. Diese Aussage ist gleichbedeutend damit, daß der Mittelwert des Impulses für den betreffenden Zustand verschwinde. Unter dieser Voraussetzung verschwinden die ersten beiden Terme auf der rechten Seite von (3). Das erste Glied verschwindet gemäß unserer Annahme; einige einfache Symmetriebetrachtungen zeigen, daß unter der Voraussetzung eines periodischen Potentials dann auch das zweite Glied zu Null wird. Es bleibt also für den Erwartungswert des Stromes

$$\bar{\alpha} = -\frac{ceh}{4\pi W^2}\,\overline{[\sigma, \operatorname{grad}\Phi]}. \tag{4}$$

Es liegt nahe, die Erscheinung der Supraleitfähigkeit dadurch zu erklären, daß in den Supraleitern stationäre Elektronenbahnen möglich sind, für welche der Ausdruck (4) merkliche Werte annimmt. Wir wollen die Größenordnung dieses Effektes abschätzen. Setzen wir $\sigma \sim 1$ und $\operatorname{grad}\Phi \sim e/a^2$, wo a den Bohrschen Wasserstoffradius bedeutet, so wird

$$\bar{\alpha}c \sim \frac{\lambda^3 c}{2} = 5{,}8 \cdot 10^3 \,\frac{\text{cm}}{\text{sec}},$$

wenn $\lambda = 2\pi e^2/hc$ die Feinstrukturkonstante bedeutet. Vergleichen wir damit die Größenordnung der bei Supraleitern beobachteten Ströme. Bekanntlich gibt es für jedes Metall und jede Temperatur eine maximale Stromdichte, oberhalb deren die Supraleitung zusammenbricht und in gewöhnliche Leitfähigkeit übergeht. Die größte gemessene Grenzstromstärke betrug bei Blei und einer sehr tiefen Temperatur etwa 400 Amp./mm², doch sind im allgemeinen die beobachteten Maximalströme noch etwa eine Zehnerpotenz geringer. Rechnen wir mit dem obigen Wert der Geschwindigkeit, so ergibt sich, daß zur Erzeugung dieses Stromes die Zahl von ungefähr $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ Elektronen pro Bleiatom erforderlich ist. Unsere Theorie steht also in Übereinstimmung mit der aus dem Pauliprinzip herzuleitenden Forderung, daß nur ein geringer Bruchteil der freien Elektronen an dem Leitungsvorgang selbst beteiligt sein kann. Die Erzeugung eines Suprastromes kann man sich etwa folgendermaßen vorstellen. Die Energie, welche beim Durchtreten der magnetischen Kraftlinien dem Leiter mitgeteilt wird, wird dazu verwendet, um einige Elektronen in solche angeregte Zustände überzuführen, für die der Ausdruck (4) von Null verschieden ist. Es wird auch verständlich, wieso der Suprastrom an derjenigen Stelle des Leiters festhaftet, wo er erzeugt worden ist und nicht im Innern des Leiters verschoben werden kann. Die rechte Seite von (4) muß offenbar schon

für jeden Elementarbereich von Null verschieden sein, und im allgemeinen wird man nicht erwarten dürfen, daß eine Wellenfunktion von dieser Eigenschaft sich stetig innerhalb des Gitters verschieben läßt.

Bei der äußerst geringen Kenntnis, die wir von dem Verlauf der Elektroneneigenfunktionen in Metallgittern besitzen, scheint es vorläufig sehr schwierig zu sein, eine Theorie der Supraleitung aufzustellen, die quantitativ von den Beobachtungen Rechenschaft gibt. Im obigen haben wir einen quantenmechanischen Mechanismus nachgewiesen, der als eine widerstandslose Elektrizitätsleitung gedeutet werden kann, es bleibt noch die Frage offen, warum bei gewissen Metallen und unterhalb bestimmter Temperaturen dieser Mechanismus eintritt an Stelle desjenigen, der durch die Blochsche Theorie der Leitfähigkeit mit einem offenbar schon recht hohen Grade von Annäherung beschrieben wird. Zunächst kann man nur über die Verhältnisse beim absoluten Nullpunkt der Temperatur etwas genauere Aussagen machen. Nach der Blochschen Theorie verschwindet dort zwar der temperaturabhängige Widerstand, es bleibt aber der durch Verunreinigungen oder andere Inhomogenitäten des Leiters verursachte Widerstand bestehen, und dieser liegt auch bei den reinsten Metallen noch viele Zehnerpotenzen höher als irgendein Widerstand, der für die Supraleitung in Betracht kommen könnte. Es scheint also, daß beim absoluten Nullpunkt der Temperatur bereits eine genaue Kenntnis der im Gitter möglichen Eigenfunktionen genügen würde, um zu entscheiden, ob ein Metall supraleitend werden kann oder nicht. Die Frage nach dem wirklichen Eintritt des supraleitenden Zustandes, die ein sehr verwickeltes thermodynamisch-statistisches Problem sein dürfte, ist aber dadurch natürlich noch in keiner Weise geklärt. Hierüber scheint sich auch an Hand unserer jetzigen theoretischen Kenntnisse noch nichts weiter aussagen zu lassen.

Wir wollen zum Schluß noch die oben für die Geschwindigkeiten und Impulse ausgeführten Betrachtungen auf die entsprechenden Drehmomente übertragen. In der Diracschen Theorie ist die z-Komponente des Impulsmomentes bekanntlich gegeben durch

$$m_3 = x_1 p_2 - x_2 p_1 + \frac{h}{4\pi} \sigma_3 . \tag{5}$$

Wir bestimmen nun die z-Komponente des Strommomentes. Durch Rechnungen, die den oben ausgeführten ganz analog verlaufen, findet man für den Erwartungswert des Strommomentes den Ausdruck

$$\overline{x_1 \alpha_2 - x_2 \alpha_1} = \frac{c}{W} \overline{\left(x_1 p_2 - x_2 p_1 + \frac{h}{2\pi} \sigma_3 \right)} - \frac{e c}{W^2} \overline{\{ \cdots \}} . \tag{6}$$

Die mit W^{-2} multiplizierten Zusatzterme sind wie der Supraleitungsterm von dritter Ordnung in der Feinstrukturkonstanten, sie spielen also für spektroskopische Fragen keine Rolle. Wir lassen sie für das Folgende weg. Der Vergleich von (6) und (5) läßt unmittelbar die bekannte Erfahrungstatsache erkennen, daß das Verhältnis des magnetischen zum mechanischen Moment für den Spin doppelt so groß ist als für gewöhnliche mechanische Rotationsbewegungen. Da nun (5) mit der Energie vertauschbar ist, so gilt

$$(x_1 \alpha_2 - x_2 \alpha_1) H - H (x_1 \alpha_2 - x_2 \alpha_1) = \frac{ch}{4\pi W} (\sigma_3 H - H \sigma_3),$$

und dieser Ausdruck ist im allgemeinen von Null verschieden. Dies hat zur Folge, daß der Erwartungswert (6) nicht mehr genau ganzzahlig sein wird. Die Abweichungen lassen sich leicht berechnen, sie sind von der zweiten Ordnung in der Feinstrukturkonstanten, also zahlenmäßig sehr gering.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik der Universität.

Über den vermutlichen Nachweis eines Kernmomentes für die gerade Hg-Isotope 198.

Von **L. A. Sommer** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1932.)

Die grüne Quecksilberlinie wurde mit einem hochauflösenden Interferenzapparat untersucht. Die beobachtete Struktur steht im Widerspruch zu der Annahme eines Kernmoments $J = 1$ mit kleinem magnetischen Moment für die geradzahlige Hg-Isotope 198. Es ist wahrscheinlich ebenso wie bei Hg_{204}, Hg_{202}, Hg_{200} gleich Null.

Die als Testlinie bekannte grüne Quecksilberlinie wurde zur Prüfung der Leistungsfähigkeit eines hochauflösenden Spektralapparates benutzt. Der Apparat war ein Multiplex-Interferometer nach Gehrcke und Lau[1]), welches von der Firma Halle Nachf., Berlin-Steglitz, freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Die eine Quarzplatte war 17 mm dick, die andere 25 mm. Es kam darauf an, die „Nullinie" von λ 5461, die bekanntlich aus eng benachbarten Hyperfeinstrukturkomponenten besteht, möglichst vollständig aufzulösen.

Zur Erzeugung der grünen Linie wurden verschiedene Entladungsformen verwendet, die positive Lichtsäule im Geißlerrohr und die Hohlkathoden-Glimmentladung. Die Röhrenspannung betrug einige hundert Volt, die Stromstärke im Geißlerrohr 50 mA, im Hohlkathodenrohr 150 mA. Das Geißlerrohr war entweder ungekühlt oder wassergekühlt, das Hohlkathodenrohr war wassergekühlt oder mit flüssiger Luft gekühlt. Die grüne Linie wurde mittels eines Monochromators aus dem Spektrum ausgesondert und dem Interferenzvorgang unterworfen. Beobachtet wurde visuell und photographisch. Bei visueller Beobachtung erschienen die Komponenten wesentlich schärfer als bei photographischer Beobachtung, weil bei visueller Beobachtung der Temperatureffekt wegfiel, der bei photographischer Beobachtung infolge der Belichtungsdauer Unschärfen hervorrief. Die Aufnahmen der Hyperfeinstruktur der Nullinie mit ungekühltem und gekühltem Geißlerrohr end off und end on zeigten untereinander ähnliche Intensitätsverteilung, ebenso die Aufnahmen mit wassergekühltem und mit flüssiger Luft gekühltem Hohlkathodenrohr. Deshalb ist hier nur je eine vergrößerte Aufnahme mit dem Geißlerrohr und dem Hohl-

---

[1]) E. Gehrcke u. E. Lau, Phys. ZS. **31**, 973, 1930; E. Lau, ZS. f. Phys. **63**, 316, 1930.

kathodenrohr wiedergegeben, die 30 bzw. 90 Minuten belichtet wurden (Fig. 1 und 2). Fig. 3 ist die Photometerkurve einer Geißlerrohraufnahme.

Schüler hat in einer Mitteilung unter obigem Titel[1]) fünf Komponenten der Nullinie von λ 5461 Hg-Isotopen zugeordnet und aus der Intensitätsverteilung geschlossen, daß die gerade Hg-Isotope 198 vermutlich ein Kernmoment $J = 1$ $(h/2\pi)$ habe. Wenn diese Auffassung richtig ist, müßte nach Schüler eine Komponente mit 4,6% der Gesamtintensität von λ 5461 (I und II besitzen nach Schüler je 3,5% der Gesamtintensität von λ 5461) nach der Landéschen Intervallregel bei $+ 17 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ zwischen den beiden intensiven Komponenten III und IV liegen (vgl. Fig. 3). Schüler konnte die Frage der Existenz dieser Komponente nicht

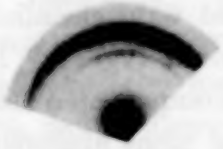


Fig. 1.
Nullinie von λ 5461.
Ungekühltes Geißlerrohr.
Beobachtung end off.

Fig. 2.
Nullinie von λ 5461.
Wassergekühltes Hohlkathodenrohr.
Beobachtung end on.

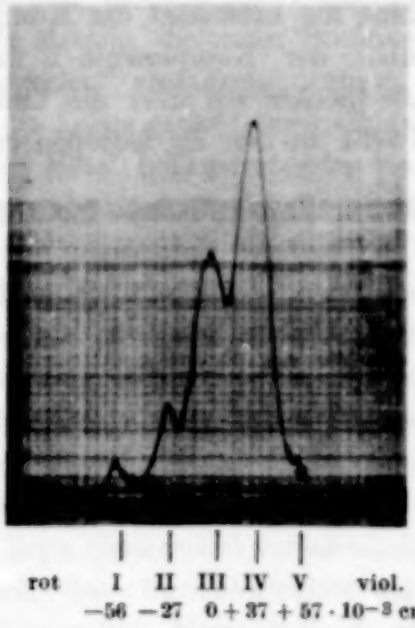


Fig. 3.
Photometerkurve der Nullinie von λ 5461.
Wassergekühltes Geißlerrohr.
Beobachtung end on.

entscheiden, weil das Auflösungsvermögen (und Dispersionsgebiet) seines Spektralapparates nicht ausreichte (Perot-Fabry-Etalon, Plattenabstand 15 mm, Reflexionsvermögen der Silberschichten etwa 91%, Auflösungsvermögen für grünes Licht etwa eine Million). Bei wesentlich höherem Auflösungsvermögen (Multiplex-Interferometer, Plattensatz 17 und 25 mm, Reflexionsvermögen der Silberschichten etwa 91%, experimentelles Auflösungsvermögen etwa zwei Millionen) habe ich eine solche Komponente

[1]) Naturwiss. 19, 950, 1931.

weder visuell noch photographisch nachweisen können (vgl. Fig. 1, 2, 3). Bei visueller Beobachtung der sehr scharfen Interferenzringe mit den verschiedenen Lichtquellen sieht man, daß die von Schüler berechnete Komponente bei $+17 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ tatsächlich nicht vorhanden ist: der Zwischenraum zwischen den Komponenten III und IV erscheint ebenso dunkel wie zwischen den schwachen Komponenten. Damit entfällt meines Erachtens eine wesentliche Stütze für die Schülersche Deutung der Komponenten I und II der Nullinie, und da das von Schüler vermutete mechanische Moment des Kernes von Hg 198 anscheinend keinen der bisher untersuchten Hg-Terme magnetisch aufspaltet, muß man schließen, *daß es wahrscheinlich gleich Null ist.*

Weiter lehrt die Beobachtung, daß in der Hohlkathoden-Glimmentladung die Intensität der Komponente II (und wahrscheinlich auch V) gegenüber der Komponente I merklich abnimmt (vgl Fig. 1 und 2). Deshalb möchte ich über die Zuordnung der Komponenten der Nullinie von λ 5461 zu den Hg-Isotopen eine Vermutung nicht aussprechen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, 26. Januar 1932.

Sekundäre Elektronenemission von Nickel und Ferromagnetismus.

Von **P. Tartakowsky** und **W. Kudrjawzewa** in Tomsk.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1931.)

Der sekundäre Elektronenstrom von Ni wurde in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen; beim Curiepunkt wurde eine sprungartige Änderung der Emission beobachtet.

§ 1. Einleitung. Experimentelle und theoretische Untersuchungen der sekundären Elektronenemission der Metalle, die unter Bombardierung der Metalloberfläche mit „Primärelektronen" stattfindet, führen zu der Folgerung, daß in dieser Erscheinung die Leitungselektronen eine wichtige Rolle spielen. Es liegt nahe, die aus dem Metall heraustretenden langsamen Elektronen mit den Leitungselektronen zu identifizieren. (Selbstverständlich sind wir nicht imstande, zwischen den unelastisch zerstreuten Primärelektronen und den wirklich aus dem Metallinneren heraustretenden sekundären Elektronen zu unterscheiden.) Auf der anderen Seite sieht die Heisenbergsche[1]) Theorie des Ferromagnetismus die freien Elektronen des ferromagnetischen Metalls als Träger der magnetischen Eigenschaften an: es sind für die letzteren die magnetischen Momente der spinnenden Elektronen zusammen mit den Austauschkräften, die für bestimmte Metalle charakteristisch sind, verantwortlich. Beim Curiepunkt verschwinden diese Kräfte und das Metall wird unmagnetisch. Ganz formell könnten wir anstatt von Austauschkräften von einem Weissschen Molekularfeld sprechen.

Von diesem Standpunkt aus scheint uns die Vermutung nahe zu liegen, daß die magnetischen Eigenschaften des Metalls einen gewissen Einfluß auf die sekundäre Elektronenemission ausüben. Beim Durchgang durch den Curiepunkt, wo das innere Feld verschwindet, muß sich etwas in der sekundären Emission sprungweise ändern.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, den vorstehenden Überlegungen zufolge, die sekundäre Elektronenemission von Ni in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Da wir keine Theorie der sekundären Emission von ferromagnetischen Metallen vor Auge hatten, so konnten

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.

wir den beim Curiepunkt zu beobachtenden Effekt in folgenden Richtungen erwarten:

1. Änderung der Geschwindigkeitsverteilung.

2. Änderung des Gesamtstroms in seiner Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der auffallenden Primärelektronen.

3. Sprungartige Änderung des sekundären Stromes bei bestimmter Primärgeschwindigkeit, wenn der Strom als Funktion der Temperatur aufgenommen wird.

§ 2. Apparate und Versuchsanordnung. Es wurden zwei Apparate konstruiert, die prinzipiell identisch waren und sich nur in technischer Hinsicht unterschieden. Der erste diente bei den Vorversuchen; mit ihm konnten wir die ersten positiven Ergebnisse erhalten. Der zweite, der technisch viel besser durchgebildet war, diente bei den Hauptversuchen. Wir beschreiben hier nur den zweiten Apparat (Fig. 1). Er bestand aus einer Glasröhre mit zwei großen Schliffen *A* und *B*. Der Schliff *A* trug die Glühkathode K_1; vor dieser befand sich eine Blende *D*, die mit einer breiten Öffnung versehen war. Zwischen der Kathode K_1 und der Blende konnte man das beschleunigende Feld anlegen. Das breite primäre Elektronenbündel traf die Nickelplatte *Ni*, die auf einer Glasröhre befestigt war. Diese zusammen mit einer zweiten Wolframspirale K_2 war in den Schliff *B* eingeschmolzen. Die Spirale K_2 diente zum Heizen der *Ni*-Platte, welche bis zur Temperatur von ungefähr 450° C einfach durch Strahlung erhitzt werden konnte.

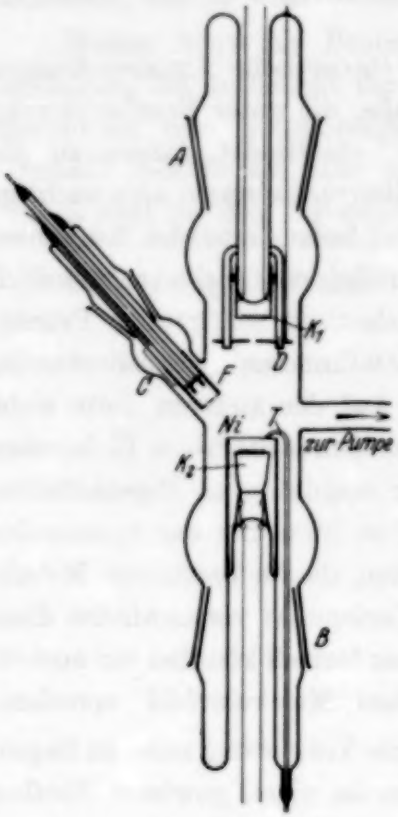


Fig. 1.

Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement *T* (Fe-Konstantan), das an der vorderen Metalloberfläche angelötet war, und einem Millivoltmeter gemessen. In einem dritten Schliffe *C* befand sich der Elektronenauffänger *F*, der aus einem kleinen Faradaykäfig bestand. Der letztere ist von zwei äußeren Hülsen umgeben (Fig. 2), die mit den Netzen N_1 und N_2 versehen sind. Die äußere Hülse war immer geerdet, während die zweite mit einer Potentiometereinrichtung verbunden werden

konnte, mittels welcher eine Gegenspannung an das Netz N_2 angelegt werden konnte. Diese Einrichtung gestattete die Geschwindigkeitsverteilung der zerstreuten Elektronen zu messen. Alle drei Teile des Auffängers sind voneinander sorgfältig mit Bernstein isoliert und chemisch geschwärzt. Die Kathode K_1 ist mit einer zweiten Potentiometeranordnung verbunden, die zur Änderung der Geschwindigkeit der Primärelektronen dient. Die Röhre wurde mit einer dreistufigen Diffusionspumpe aus Stahl evakuiert und die Quecksilberdämpfe mit flüssiger Luft ausgefroren. Zur Messung des Auffängerstroms I diente ein Saitenelektrometer nach Lutz-Edelmann (Bronsonsche Methode; Widerstände ungefähr 10^7 bis $10^8\,\Omega$; Empfindlichkeit des Elektrometers 30 bis 50 Skt./Volt). Die Elektronenströme auf die Blende D (i_1) und auf die Nickelplatte Ni (i) wurden mittels eines Zeigergalvanometers im Nebenschluß gemessen. Bei kleinen Primärgeschwindigkeiten konnte der Strom i (auf die Ni-Platte) auch mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers ermittelt werden. Die Konstanz des Heizstroms der Kathode K_1 wurde mit einem Präzisionsamperemeter kontrolliert.

Fig. 2.

§ 3. Ergebnisse. Es wurde zuerst der Sekundärstrom als Funktion der Primärgeschwindigkeit aufgenommen. Es ergaben sich Kurven, die schon von anderen Autoren[1]) erhalten wurden und eine charakteristische Zacke bei einer bestimmten Geschwindigkeit aufzeigen.

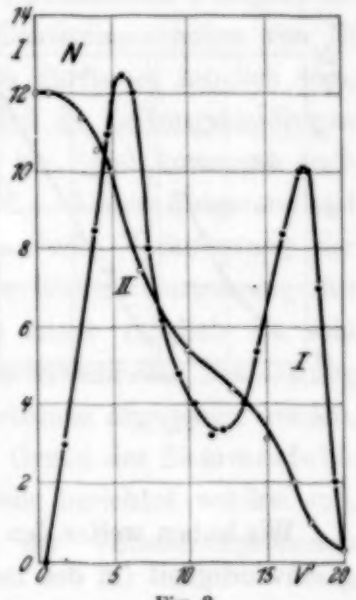


Fig. 3.

Die Geschwindigkeitsverteilungskurven zeigen zwei Maxima, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist (diese gibt ein Beispiel einer Stromgegenfeldkurve zusammen mit der durch Differentiation erhaltenen Verteilungskurve an). Wir haben es also wie üblich mit zwei Elektronengruppen zu tun: die erste besteht aus Elektronen, die fast ohne Energieverlust zerstreut wurden; die zweite (größere) aus langsamen Sekundärelektronen. Wie aus der Figur zu ersehen ist, liegt das Maximum der Gruppe II bei ungefähr 6 Volt; die Gruppe I ist etwas verwaschen, was eine Folge desPotentialgefälles auf der Kathode ist (von 3 bis 6 Volt). Einen bestimmten Gang der Verteilungskurven mit der Temperatur der Ni-Platte konnten wir nicht fest-

[1]) W. Farnsworth, Phys. Rev. **20**, 358, 1922; **21**, 204, 1923; **23**, 113, 1924; A. Gehrts, Ann. d. Phys. **36**, 995, 1911.

stellen. Dagegen sind die Stromspannungskurven, besonders bei kleinen Primärgeschwindigkeiten, etwas von der Temperatur abhängig[1]). Es sind in der Fig. 4a vier solche Kurven aufgezeichnet; der Schnitt dieser Kurven durch den Geschwindigkeitswert $V = 30$ Volt (Fig. 4b) zeigt einen „Sprung" im Gange der Kurven im Temperaturbereich des Curiepunktes. Dies Verhalten konnten wir am besten beobachten bei Messungen in dem Geschwindigkeitsbereich, wo der sekundäre Strom rasch zu wachsen beginnt.

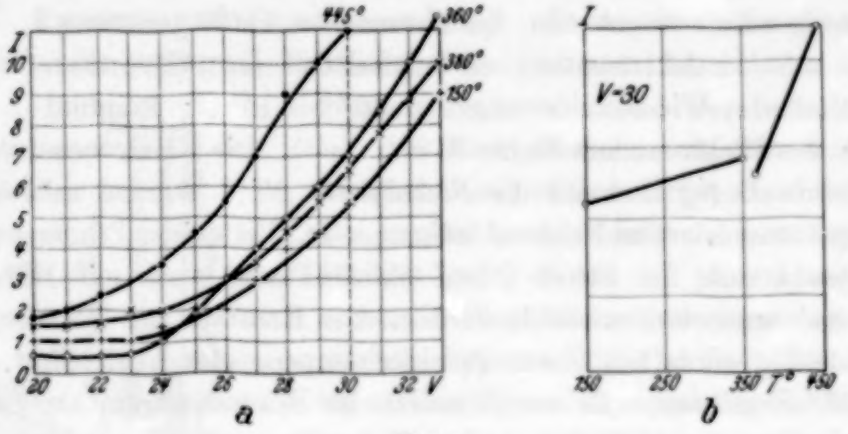


Fig. 4.

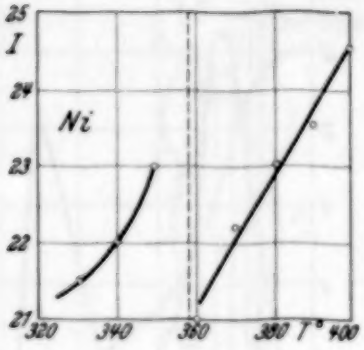


Fig. 5.

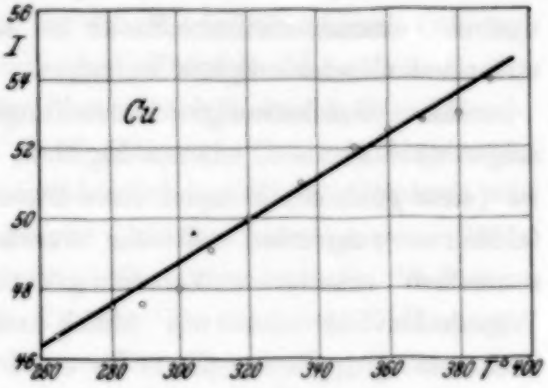


Fig. 6.

Wir haben weiter den sekundären Strom bei einer bestimmten Primärgeschwindigkeit (in den meisten Fällen 30 Volt) als Funktion der Plattentemperatur gemessen. Obwohl die Temperaturabhängigkeit nicht sehr ausgeprägt ist, konnten wir bei einer Temperatur von ungefähr 360° C

[1]) Bei allen Versuchen wurde die Ni-Platte vor dem Versuch einige Zeit stark durch Strahlung erwärmt, um die Oberfläche der Platte von der Gasschicht zu befreien.

einen merklichen Sprung des Stromes beobachten, was aus der Fig. 5 zu ersehen ist. Die Größe dieses Sprunges betrug etwa 2 Skt. des Elektrometerausschlags, während die Größe des Gesamtstroms immer zu etwa 20 bis 30 Skt. eingerichtet war. Die Messungen wurden immer sehr sorgfältig ausgeführt und alle Kurven, die nicht unter genügend guten Bedingungen aufgenommen wurden, weggelassen. Da der mittlere Fehler der Strommessung etwa gleich 0,3 Skt. war, so liegt der beobachtete Sprung immer außerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung. Die Temperatur wurde immer in Intervallen von 10 zu 10^0 eingestellt, deshalb konnte die Lage der Unstetigkeit in der Stromkurve nicht ganz sicher festgelegt werden. Es bleibt uns aber gar kein Zweifel, daß die Unstetigkeit mit dem Curiepunkt des Nickels ($\Theta = 358^0$ C) zusammenhängt. Zur Kontrolle wurde auch der sekundäre Strom von Kupfer in seiner Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Wie aus Fig. 6 zu ersehen ist, zeigt die Kurve in diesem Falle keine Unstetigkeit. Der Strom von Cu war immer viel kleiner als die sekundäre Emission von Nickel.

Die absolute Größe der beim Curiepunkt beobachteten Stromänderung betrug etwa 10^{-9} bis 10^{-8} Amp.

§ 4. Diskussion der Resultate. Ist der im vorstehenden Paragraphen beschriebene negative Sprung der sekundären Elektronenemission von Ni beim Curiepunkte als festgestellt anzusehen, so dürfte es möglich sein, aus dieser Erscheinung den Schluß zu ziehen, daß die Leitungselektronen des Metalls, die bei der sekundären Emission ins Spiel kommen, auch Träger des Ferromagnetismus des Nickels sind. Diese Folgerung ist dadurch begründet, daß eine rein thermodynamische Verknüpfung der beobachteten Erscheinung, sowie überhaupt der Elektronenstreuung mit den magnetischen Eigenschaften des Metalls nicht möglich zu sein scheint[1]). Somit kann das Experiment als eine fast direkte Bestätigung der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus angesehen werden. Eine theoretische Deutung des Experiments auf Grund der Sommerfeldschen Metalltheorie, über welche an anderer Stelle berichtet werden soll, ergibt eine qualitative Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen (negativer Stromsprung).

---

[1]) Wäre das möglich, so könnte man keine Schlüsse über das Wesen des Ferromagnetismus ziehen. Das ist bei den Versuchen von Dorfman und Mitarbeitern (ZS. f. Phys. **54**, 289, 826, 1929) über die Änderung der Thermokraft des Elementes Ni—Pt beim Curiepunkt der Fall, wie es Sommerfeld hervorgehoben hat.

Zusammenfassung.

1. Bei der Temperatur des Curiepunktes wird die sekundäre Elektronenemission von Nickel sprungweise verändert.

2. Die sekundären Elektronen sind also mit dem Ferromagnetismus des Nickels verbunden.

3. Sind die Sekundärelektronen als mit den Leitungselektronen identisch anzusehen, so ergibt die vorliegende Arbeit einen experimentellen Nachweis davon, daß die Leitungselektronen Träger des Ferromagnetismus sind.

Tomsk, Sibirisches Phys.-Techn. Institut, Laboratorium für Elektronenforschung, 20. Oktober 1931.

Zur Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung.

Erwiderung
auf eine gleichnamige Veröffentlichung von Herrn W. J. Müller[1]).

Von **A. Güntherschulze** in Dresden.

(Eingegangen am 30. Januar 1932.)

1. Herr W. J. Müller schreibt S. 560: „In dieser Arbeit haben wir ... gezeigt (S. 358), daß die feste Schicht aus Aluminiumhydroxyd der Sitz sowohl des Widerstandes wie der Kapazität ist und somit die Erklärung der Kapazität durch eine Sauerstoffschicht nicht richtig sein kann."

Diese Behauptung habe ich bereits in einer früheren Arbeit vollständig widerlegt[2]). Außerdem hat W. J. Müller in seiner ersten Arbeit[3]) behauptet, daß die (seiner Meinung nach vorhandenen und vom Elektrolyten erfüllten) Poren, also nicht die feste Schicht, Sitz des Widerstandes wären. Der Widerstand in der Sperrichtung sei groß, weil die Poren zusammengequetscht, in der Flußrichtung klein, weil die Poren geöffnet seien. Das ist aber etwas anderes wie unsere neue Theorie. Abgesehen davon, daß die Schicht aus Al_2O_3 und nicht aus $Al(OH)_3$ besteht.

Da die Ansichten W. J. Müllers von mir als unzutreffend angesehen und auch widerlegt waren, boten sie uns keinen Anlaß, meine Sauerstoffgasschicht-Theorie zu verlassen, was ich in meiner neuen Veröffentlichung ausführlich auseinandergesetzt habe[4]). Die alte Theorie wurde erst in dem Augenblick aufgegeben, als der enge Zusammenhang zwischen den optischen und den Kapazitätsmessungen erkannt wurde. Also ich habe nichts „verschwiegen" (W. J. Müller, S. 562), weil nichts existierte, das hätte verschwiegen werden können.

2. W. J. Müller sagt auf S. 562: „Die Einwände gegen die geschilderten Versuche, welche Güntherschulze in einer polemischen Arbeit erhob, *konnte* er in einer Besprechung nicht aufrechterhalten." Das ist ein Irrtum; ich habe meine Einwände nur aus Entgegenkommen und des Friedens halber fallengelassen.

3. W. J. Müller schrieb früher (erste Arbeit S. 373): „Das den Widerstand bedingende Gel hat ... einen *schwammartigen* Charakter. Dabei

---

[1]) W. J. Müller, ZS. f. Phys. **73**, 560, 1932.
[2]) A. Güntherschulze, ZS. f. phys. Chem. (A) **143**, 62, 1929.
[3]) W. J. Müller, ebenda (A) **141**, 343, 1929.
[4]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **68**, 145, 1931.

werden die Wände der einzelnen Zellen nicht durchweg gleichstark sein" usw. Ferner S. 364: „Das negativ geladene Gel muß unter der Einwirkung der kataphoretischen Kräfte aufquellen und gleichzeitig der Elektrolyt in das Gel eingepreßt werden." Heute sagt W. J. Müller: „Eine Fläche, welche aber etwa den 10^5- bis 10^6ten Teil an Poren enthält, erscheint sowohl optisch wie elektrisch vollkommen massiv."

Also ein schwammiges Gel, das aufquillt und in das der Elektrolyt eingepreßt wird, ist eine sowohl optisch wie elektrisch vollkommen massive „Fläche". Das nennt W. J. Müller durchaus nicht einen weitgehenden Wechsel seiner Anschauungen infolge unserer Veröffentlichung, sondern unser „Mißverständnis".

4. W. J. Müller weist zum Schluß auf sein an anderer Stelle abgeleitetes Gesetz $e^3 \cdot \varkappa = \text{const}$ hin, wo e die Funkenspannung und $\varkappa$ die Leitfähigkeit des Elektrolyten bedeuten. Er macht dabei die nicht zutreffende Voraussetzung, daß die Dicke der formierten Schicht konstant ist. Bis zur Funkenspannung ist die Dicke der formierten Schicht der Spannung e streng proportional. Also würde sich aus W. J. Müllers Anschauungen $e^2\varkappa = \text{const}$ ergeben.

Die Gleichung $e^3\varkappa = \text{const}$ glaubt W. J. Müller aus meinen Versuchen bestätigen zu können. Ich habe aber keinerlei Werte für den Zusammenhang zwischen *Funkenspannung* und Konzentration des Elektrolyten angegeben, sondern nur zwischen *Maximalspannung* und Konzentration und aus ihnen einen logarithmischen Zusammenhang abgeleitet. Maximalspannung und Funkenspannung sind aber völlig verschiedene Dinge. Ich bin hierauf in meiner ersten Erwiderung[1]) zum Schluß ausführlich eingegangen. Das hindert Herrn W. J. Müller nicht, die Gleichung jetzt nochmals aufzustellen und auf ihre vermeintliche Bestätigung durch meine Versuche hinzuweisen.

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. phys. Chem. (A) **143**, 62, 1929.

Elektrische Festigkeit und Kristallbau.

(Der Mechanismus des elektrischen Durchschlages in festen Isolatoren III.)

Von **A. v. Hippel** in Göttingen.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1932.)

Die Untersuchung beginnt mit einer Erweiterung und Präzisierung der Theorie des elektrischen Durchschlages durch feste Isolatoren, die in zwei früheren Arbeiten des Verfassers[1]) entwickelt wurde (§ 1). Das bisher vorliegende experimentelle Material wird kurz skizziert und kritisch zu den Arbeiten Stellung genommen, die im letzten Jahre erschienen sind (§ 2). Dann setzt die neue Experimentaluntersuchung ein mit einer Behandlung des Randeffekts (§ 4). Die Erscheinung wird gedeutet und ein neues Meßverfahren entwickelt, das ohne besondere Formgebung des Isolators quantitativ die Durchbruchsfeldstärke eines Materials zu bestimmen gestattet (§ 5). Durchbruchsfeldstärke und Richtungsorientierung der Durchschlagsbahnen werden für elf Kristalle vom Steinsalztyp bestimmt (§ 6 und 7). Aus diesen Daten lassen sich einige allgemeine Regeln und ein prinzipielles Gesetz über den Zusammenhang zwischen elektrischer Festigkeit und dem Kristallbau ableiten. Es wird darauf hingewiesen, daß die elektrischen Festigkeiten von vielen Isoliermaterialien viel höher sind, als man bisher annahm. 10^7 Volt/cm wurden in einigen Fällen vom Verfasser erreicht (§ 8). Es wurde entdeckt, daß Gleitfunken auf Kristalloberflächen richtungsorientiert verlaufen und daß diese Richtungen sich aus unserer Durchschlagstheorie ergeben. Eine einfache Methode zur Erzielung von Richtungsdurchschlägen wird mitgeteilt (§ 9).

§ 1. Vor etwa einem Jahre hat der Verfasser an Hand neuer experimenteller Tatsachen eine Auffassung vom Wesen des „elektrischen" Durchschlages in festen[2]) Isolatoren entwickelt[1]), die — etwas erweitert und präzisiert — folgendes besagt:

In jedem festen Isolator finden sich hier und dort Elektronen, weit von ihrem Mutteratom entfernt, *überzählig* in das Gefüge eingelagert. Ist der Isolator ein Kristall, so findet ein solches Elektron seinen Platz entsprechend seiner Temperatur in dem noch unbesetzten Kontinuum quantenmechanisch erlaubter Zustände, das in endlichem Abstande über dem voll besetzten Grundzustande des Kristallgitters liegt und dem Konti-

---

[1]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **67**, 707, 1931; **68**, 309, 1931, künftig zitiert als I. und II. Mitteilung.

[2]) Feste Isolatoren im Sinne unserer Arbeiten sind vorerst Isolatoren einheitlicher Struktur; Hartpapier und ähnliche Isoliermaterialien, bei denen in einen Grundstoff feste, flüssige oder gasförmige Phasen eingelagert sind, bleiben zunächst unberücksichtigt.

nuum der Metallelektronen entspricht[1]). Charakterisiert man vom Standpunkt des überzähligen Elektrons aus die Kristallstruktur durch ein periodisches Feld von Potentialmulden, so füllt das Kontinuum die Mulden nicht völlig aus, sondern setzt erst in einer Höhe ein, die der Nullpunktsenergie des Elektrons entspricht. Die verschiedenen kristallographischen Orientierungen definieren — anschaulich gesprochen — Flußtäler für das Kontinuum, unterschieden durch die Wellung und Höhenlage der Talsole und die Struktur der Taleinfassung. Die Höhe der Talsole bestimmt, ob diese Richtung für ein Elektron gegebener Energie überhaupt gangbar ist, die übrigen Faktoren sind maßgebend für die Energieverluste, die ein längs dieses Weges beschleunigtes Elektron erleidet durch Anregung von Wärmeschwingungen des Kristallgitters.

In Fig. 1 ist die Situation schematisch für das Steinsalzgitter dargestellt: Links die Ionenbesetzung einer Rhombendodekaederebene mit den drei Elementarrichtungen der Würfelkante, Flächendiagonale und Raumdiagonale. Rechts der jeweils zugehörige Potentialverlauf, der Wellung der Talsole entsprechend und vom Kontinuum bis zur Höhe der Nullpunktsschwingung hinab überlagert. In dem Kontinuum ist die Lage des Elektrons über dem Nullniveau durch seine mittlere Temperaturenergie gegeben, seiner Wanderung in der [011]-Richtung steht praktisch kein Hindernis entgegen, in der [111]- und hindernder noch in der [100]-Richtung sind Potentialschwellen vorgelagert. Die Bahnrichtungen laufen natürlich *zwischen* zwei Ionenreihen des Gitters, die Täler sind also rechts und links flankiert von den einzelnen stehenden, unendlich hohen Potentialbergen der undurchdringlichen Atome. Die Gitterrichtung, in der einem Elektron des Kontinuums die niedrigsten Potentialschwellen entgegenstehen, sei die *primäre Vorzugsrichtung* genannt; für Steinsalz ist primäre Vorzugsrichtung, wie gezeigt, die Flächendiagonale.

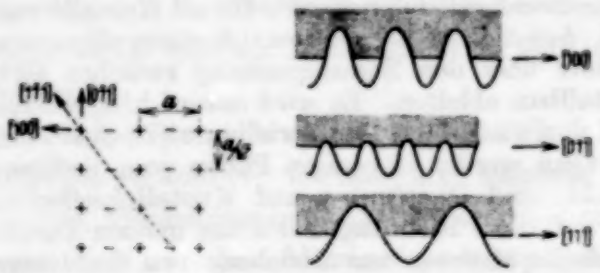


Fig. 1.

Wird ein elektrisches Feld an den Kristall gelegt, so wird ein Elektron dem Zuge am leichtesten in der primären Vorzugsrichtung folgen, wenn auch die anderen Richtungen quantenmechanisch gangbar sind. Schon bei relativ kleinen Feldstärken erscheinen die überzähligen Elektronen,

[1]) H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; F. Hund, ZS. f. Phys. **74**, 1, 1932.

falls sie nicht durch Gitterstörungen festgelegt werden, als *lichtelektrischer Primärstrom* quantitativ an den Elektroden[1]). Bei seiner Wanderung durch das Gitter stößt ein Elektron fortgesetzt mit den Gitteratomen der Talwände zusammen und regt dabei Wärmeschwingungen an. Die Frage, *wie stark* das Elektron durch ein äußeres Feld *beschleunigt* wird, ist daher gleichzeitig eine Frage nach der *Anregungswahrscheinlichkeit* dieser Gitterschwingungen als Funktion der Elektronengeschwindigkeit.

Man weiß aus den Arbeiten, die sich mit der Anregung von Grundschwingungsquanten von Gasmolekülen durch den Stoß langsamer Elektronen beschäftigen[2]), daß die Ausbeute mit sinkender Elektronengeschwindigkeit rapide zunimmt. Man wird erwarten, daß die Anregungsfunktion für ein Grundschwingungsquant wie die für einen Elektronensprung kurz oberhalb der optischen Absorptionsstelle über ein Maximum geht und dann auf Null an der Absorptionsstelle selbst absinkt. Aus den Messungen an Gasmolekülen geht weiter hervor, daß die Ausbeute an Anregungsstößen unter sonst gleichen Verhältnissen für ein Dipolmolekül erheblich größer ist als für ein elektrisch isotropes. Überträgt man diese Kenntnisse auf die Anregungswahrscheinlichkeit von Gitterschwingungen durch unsere „überzähligen" Elektronen, so kommt folgendes heraus: Im Kristallgitter ist vorhanden das Kontinuum der akustischen bzw. Wärmeschwingungen sowie das Spektrum ultraroter Eigenschwingungen, erzeugt durch die Schwingungen der Gitterionen gegeneinander (langwelligeres Reststrahlgebiet) oder durch Atomschwingungen innerhalb der Radikalionen (kurzwelligeres Reststrahlgebiet). Nach der Theorie der spezifischen Wärmen von Debye[3]) entfällt in das Kontinuumsintervall $d\nu$ eine Anzahl dz von Eigenschwingungen entsprechend dem Verteilungsgesetz:

$$dz = 3\,VF\nu^2 d\nu.$$

V = Kristallvolumen. F = Faktor, der von den Schallgeschwindigkeiten abhängt. Die Besetzungsdichte eines Frequenzintervalls mit Eigenschwingungen steigt also mit ν^2 an und bricht nach Debye bei einer Maximalfrequenz ν_m plötzlich ab, bedingt durch die Anzahl N der Elementarzellen des Gitters:

$$3N = \int_0^{\nu_m} 3VF\nu^2 d\nu = V \cdot F\nu_m^3.$$

---

[1]) Siehe die Arbeiten von B. Gudden und R. Pohl und seinen Mitarbeitern.

[2]) W. Harries, ZS. f. Phys. **42**, 26, 1927; H. Ramien, ebenda **70**, 353, 1931.

[3]) P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.

Ordnet man jeder Eigenfrequenz vom Standpunkt des überzähligen Elektrons eine gewisse Anregungsbreite zu, so *folgt für die Beschleunigungsverluste des Elektrons im Kristallgitter etwas prinzipiell Wichtiges*: Unterhalb der Debyeschen Maximalfrequenz steigt mit wachsender Beschleunigung des Elektrons die Zahl der anregbaren Gitterschwingungen und damit die Wahrscheinlichkeit des Energieverlustes rapide an. Oberhalb der Maximalfrequenz treten keine neuen Kontinuumsschwingungen mehr auf, die Anregungsfunktion des Kontinuums muß sehr bald ihr Maximum überschreiten und steil abfallen. Die Beschleunigungsverluste nehmen dann rapide ab, das Elektron kann aus einem starken äußeren Felde Energie akkumulieren. — Genau die gleiche Überlegung wie für die Debyesche Maximalfrequenz gilt für die ultraroten Eigenschwingungen, beim Steinsalzgitter, also für die eine Reststrahlfrequenz. Auch dieser ist eine Anregungsfunktion mit einem Maximum kurz oberhalb der Resonanzstelle zuzuordnen.

Nach dieser Überlegung ist ein *prinzipieller Zusammenhang* zu vermuten *zwischen der Durchbruchsfeldstärke und der Lage der Debyeschen Maximalfrequenz bzw. der Reststrahlfrequenz.* Eine wirksame Elektronenbeschleunigung durch äußere Felder kann offenbar nur erwartet werden, wenn die Feldstärke Größen erreicht, die schon längs einer Elementarperiode des Gitters das Elektron über das Maximum der Anregungsfunktion hinausbeschleunigen. Anderenfalls werden die Elektronen ihren Energiezuwachs immer wieder an das Gitter abführen, da bei den vielen Schwingungsmöglichkeiten des Gitters im Maximum etwa jeder zweite Stoß zur Anregung führen dürfte. Das Experiment gibt dieser Überlegung Recht (s. § 8).

Die Vorwärtsbewegung eines beschleunigten Elektrons erfolgt zuerst nur in der primären Vorzugsrichtung unter dauerndem Hin- und Herreflektieren zwischen den Talwänden. Wird durch genügende Energieaufnahme eine zweite Gitterrichtung gangbar (z. B. für Steinsalz [111]), so wird das Elektron in dieser weiterfahren können und nach einiger Zeit zur Stoßionisation kommen. Beide Elektronen müssen dann ihren Lauf neu in der primären Vorzugsrichtung beginnen. Ist der Energiezuwachs zwischen zwei Gitterzusammenstößen klein gegenüber der vorhandenen, so erfolgt der Übergang des beschleunigten Elektrons in eine neu mögliche Bahnrichtung unabhängig von der Richtung des Zugfeldes, die zu Anfang allein verfolgte primäre Vorzugsrichtung erfährt dadurch nur eine Art Diffusionsverbreiterung. Als Resultat andauernder Stoßionisation wandert eine ganze Elektronenlawine zur Anode ab und läßt hinter sich *in der primären Vorzugsrichtung einen Raumladungsfaden positiver Ionen* mit nach der Anode zu ansteigender Ladungsdichte stehen. Dieser Raumladungs-

faden wird, wenn die Elektronenlawine die nötige Breite und Höhe erreicht hat, *direkt optisch sichtbar* werden, da in seiner Nachbarschaft das Kristallgitter instabil wird und zusammenbricht.

Von der Anode des homogenen elektrischen Beschleunigungsfeldes aus gesehen bedeutet der Raumladungsfaden eine in Kathodenrichtung vorgetriebene *positive Spitze*, an der sich das Feld zusammenziehen muß. Wie stark das geschieht, ist nicht nur durch die geometrische Lage des Fadens bedingt, sondern vor allem auch durch seine Belegungsdichte mit positiver Ladung. Diese steigt mit Zeit und Stromstärke, da der Zusammenbruch des Gitters zu immer neuen Elektronenlawinen Anlaß gibt, die den Ladungskanal räumlich erweitern und elektrisch dem Potential der Anode annähern.

Der eigentliche elektrische Durchschlag bei homogenem Primärfelde erfolgt durch *Vortreiben der positiven Ladungsspitze* bis zum Kontakt mit der Kathodenseite des Isolators: Elektronen, überzählig vorhanden oder im hohen Feldgradienten der Spitze erzeugt, steuern von der Kathodenrichtung her die positive Spitze als Anode an und lassen einen neuen Raumladungsfaden in sie einmünden. War das Feld an der Spitze noch nicht sehr zusammengezogen und entsprechend für langsame Elektronen wieder nur die primäre Vorzugsrichtung gangbar, so wird der Raumladungsfaden dadurch in der alten Richtung verlängert oder in einer elektrisch äquivalenten Richtung umgeknickt. Ist umgekehrt das Feld schon steil genug aufgerichtet, um auch den startenden Elektronen schon eine neue Richtung freizugeben, so wird diese als *sekundäre Vorzugsrichtung* beschritten werden, falls längs ihr die Energieverluste an das Gitter kleiner, die Ausbeuten an Sekundärelektronen bei gleicher durchfallender Feldstrecke also größer sind (für Steinsalz wäre [111] nach Fig. 1 sekundäre Vorzugsrichtung).

Für den Idealkristall bedeutet damit die Durchbruchsfeldstärke atomphysikalisch die Grenzfeldstärke, bei der ein überzähliges Elektron so häufig zur Stoßionisation kommt, daß — wie oben geschildert — ein Raumladungsfaden entsteht. Die Durchbruchsfeldstärke liefert also nicht direkt — wie in der II. Mitteilung angenommen — ein Maß für die Potentialstruktur des Gitters, sondern ein Maß für die Beschleunigungsverluste, die ein überzähliges Elektron in dem Kristallgitter erfährt. Für den Realkristall und den amorphen Körper bedeutet die Durchbruchsfeldstärke prinzipiell dasselbe, nur ist die Rückwirkung von Störstellen und irregulär verteilten Potentialmulden auf die Beschleunigungsverluste zu berücksichtigen[1]).

[1]) Die Vermutung, daß eine Elektronenlawine beim Durchschlag die Hauptrolle spielen könnte, ist schon von Nernst — was dem Verfasser leider ent-

§ 2. Die *experimentellen Grundlagen*, auf denen die in § 1 gegebene Theorie des elektrischen Durchschlags aufbaut, sind bisher folgende: Durch ein neues Verfahren (s. I. Mitteilung) gelang es dem Verfasser, im homogenen Felde Durchschläge ohne sekundäre Zerstörungen des Materials zu erhalten. Es wurden die in § 1 erwähnten *Raumladungsfäden entdeckt* und an ihnen ein ausgesprochener *Polaritätseffekt*: Kamen Gabelungen der Bahnen vor, so bildeten ihre Äste gegen die Kathode zu einen Öffnungswinkel kleiner als 180^0. Dies entspricht unserer Auffassung, daß *Elektronen* die Raumladungsfäden ziehen und mit ihren Bahnen von der Kathodenseite her in vorgeschobene positive Spitzen einmünden. Bei *Kristallen* wurde eine *strukturbedingte Richtungsorientierung* der Entladungsbahnen festgestellt[1]), die sich eindeutig nach dem oben gegebenen Einteilungsprinzip in primäre und sekundäre Vorzugsrichtungen verstehen ließ. Eine besonders eingehende Untersuchung der Kristalle Steinsalz und Baryt als Vertretern positiver und negativer Ionenleitfähigkeit zeigte, daß der *Charakter der Ionenleitung* für die Erscheinungen *belanglos* ist. Die oben entwickelte Elektronentheorie des Durchschlags läßt weiter eine Reihe von Erscheinungen voraussehen, die von anderen Autoren beobachtet wurden und mit den älteren Theorien nur teilweise verträglich waren[2]): Die außerordentlich kurze Durchschlagszeit (Rogowski), weitgehende Unabhängigkeit von der Größe eines Ionenvorstromes[3]) (Rochow, Inge und Walther) und Elektronenvorstromes

---

gangen war — in der Zusammenfassung der Wernerschen Dissertation (Ann. d. Phys. **86**, 128, 1928) geäußert worden. Von Joffé wurde zuerst — wie schon in der I. Mitteilung näher ausgeführt — die Stoßionisationsvorstellung auf den festen Körper angewandt. Joffé nimmt jedoch Stoßionisation durch positive Ionen an und kommt so zu einem völlig anderen Durchschlagsmechanismus als der Verfasser. Diese Ionenstoßauffassung ist gerade in einer eben erschienenen Arbeit (ZS. f. Phys. **73**, 775, 1932) wiederum vertreten worden. Der Verfasser möchte sich seine Stellungnahme dazu vorbehalten, bis die ausführliche, angekündigte Veröffentlichung erscheint und eine kritische Diskussion ermöglicht.

[1]) Kurz vorher veröffentlichten Inge und Walther (ZS. f. Phys. **64**, 830, 1930) unabhängig die Tatsache, daß Durchschläge durch Kristalle Richtungsorientierung zeigen.

[2]) Hier sei richtiggestellt, daß die in der I. Mitteilung (S. 710) als Zusatzhypothese bezeichnete Aussage Smekals: „Die Ablösearbeit der Lockerionen wird durch das elektrische Feld vermindert", nach den Untersuchungen Quittners als experimentelle Tatsache zu werten ist (F. Quittner, ZS. f. Phys. **56**, 597, 1929).

[3]) In der I. Mitteilung (S. 709) war dagegen Stellung genommen worden daß (siehe Rogowski, Arch. f. Elektrot. **23**, 569, 1930) in der Unabhängigkeit der Durchbruchsfeldstärke vom Ionenvorstrom schon ein entscheidendes Argument gegen eine Ionenauffassung des elektrischen Durchschlages zu sehen sei, solange die Tatsache nicht auch für dünne Schichten feststehe. Unser physikalischer Gedankengang dabei war: Die Anzahl der beim Einsetzen der

(Werner), Unabhängigkeit von der Materialdicke bis zu sehr dünnen Schichten (Joffé), ein gewisser Zusammenhang mit der technischen Zerreißfestigkeit (Rogowski, Weicker).

Das experimentelle Material ist im letzten Jahre durch zwei Arbeiten über den Richtungsdurchschlag in Kristallen vermehrt worden[1]). In beiden Untersuchungen wird, um Durchschläge überhaupt zu erzielen, mit der extrem inhomogenen Elektrodenanordnung: Spitze gegen Platte gearbeitet. Während die Versuche von Laß rein beschreibenden Charakter tragen, nehmen Inge und Walther, die ebenfalls die Bahnrichtungen als Funktion der Polarität der Spitze, der Spannungsbeanspruchung und der Temperatur des Isolators untersuchen, von ihren Resultaten aus kritisch Stellung zu den Beobachtungen des Verfassers. Es ist den russischen Forschern dabei völlig entgangen, daß der Verfasser seine Kriterien für *homogene* Ausgangsfelder aufgestellt hat, während für ihre Versuche folgende Sachlage gegeben ist: Die Entladung wird gezwungen, von einer Spitze auszugehen; ist diese negativ, so werden die Raumladungsfäden durch *Fortschleudern* von Elektronen in das Gitter hineingezogen. Dabei laufen die Elektronen im Gegensatz zu früher in Richtung sinkender Feldstärke und schwächen sich selbst das Feld noch weiter durch die rückbleibende positive Raumladung. Entsprechend ist ihre Führung schlecht, „ihre Bahnen sind immer gekrümmt und folgen nur im allgemeinen den angegebenen kristallographischen Richtungen". Entsprechend gehören auch längere Zeiten, größere Spannungen und Stromstärken dazu, um die Entladung voranzutreiben, da sich die Kathode immer wieder durch die ent-

---

Stoßionisation vorhandenen primären Ladungsträger n_0 geht als Faktor, die wirksame Stoßzahl d/λ als Exponent in den Ausdruck für die Höhe der entstehenden Ionenlawine ein. Solange man experimentell nicht in der Lage ist, den Exponenten so genau zu bestimmen, daß der Einfluß des Faktors außerhalb der Fehlergrenzen sichtbar wird, hat es keinen Sinn, aus dieser Unabhängigkeit der Durchbruchsfeldstärke theoretische Folgerungen zu ziehen. Herrn Rogowski ist dieser Gedankengang entgangen; er wendet sich in einer Entgegnung (Arch. f. Elektrot. **25**, 594, 1931) gegen das zur Illustration durchgeführte „rechnerische" Beispiel, in dem formal die Stoßionisation über $^1/_{10}$ mm Länge durchgeführt wird. Der Verfasser ist völlig Herrn Rogowskis Meinung — und hat das ja auch früher bei Behandlung des elektrischen Durchschlages in Gasen (ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929) selbst schon näher gezeigt —, daß in praxi nach erheblich kürzerer Laufstrecke die hinter der Lawine zurückbleibende Raumladung das Zugfeld abschirmen wird. Das besagt aber nichts gegen unseren Einwand, den man auch so formulieren kann: In dicken Schichten, also bei großem $e^{d/\lambda}$, ist für beliebiges n_0 bei einsetzender Stoßionisation der Durchschlag unvermeidbar, also die Durchbruchsfeldstärke temperaturunabhängig.

[1]) J. Laß, ZS. f. Phys. **69**, 313, 1931; L. Inge u. A. Walther, ZS. f. Phys. **71**, 627, 1931.

stehende Raumladung abriegelt. Damit ist aber alles erklärt. Im homogenen Felde geht die Entladung stets, wie in § 1 geschildert, von der Anode aus, dementsprechend besteht das Polaritätskriterium des Verfassers zu Recht. Wird eine Entladung von einer negativen Spitze her erzwungen, so müssen sich die Bahnen natürlich im umgekehrten Sinne gabeln, weil es sich um fortfliegende, nicht um angezogene Elektronen handelt. Es muß weiter in diesem Falle leicht die Würfelrichtung bei Steinsalz auftreten, weil die Beanspruchungen den Kristall zum Springen bringen. Alle Beobachtungen von Inge und Walther wie auch von Laß ordnen sich ohne weiteres in die Theorie des Verfassers ein.

§ 3. Der allgemeine Mechanismus des elektrischen Durchschlags in festen Isolatoren ist in § 1 gegeben und nach § 2 qualitativ experimentell bestätigt. Es fehlt jetzt noch völlig eine *quantitative Durchführung* unserer Vorstellung mit Experiment und Theorie, deren Endziel ein doppeltes sein muß: Dem Atomphysiker aus Durchbruchsfeldstärken und Bahnrichtungen Kenntnis zu geben von den Stoßionisationsvorgängen in festen Körpern, dem Physiker der Technik Gesetze abzuleiten über den Zusammenhang zwischen der Durchbruchsfeldstärke und dem Aufbau der festen Isolatoren, um an die Stelle des jetzigen Zustandes der reinen Probiertechnik eine theoretisch fundierte Festigkeitslehre zu setzen.

Die folgende Untersuchung will einen ersten Schritt in dieser Richtung tun. Sie wird einleitend den „Randeffekt" behandeln, d. h. die Rückwirkungen des elektrischen Feldes an den Elektrodenberandungen auf die Durchschlagsspannung (§ 4). Die Erscheinung, richtig verstanden, führt zu einer Kritik der bisher gebräuchlichen Meßmethoden und zu einem neuen Meßverfahren, das ohne besondere Formgebung des Isolators die Durchbruchsfeldstärke eines Materials zu bestimmen gestattet (§ 5). Die Methode wird auf eine Kristallgruppe angewandt, bei welcher unter Konstanthalten des Gittertypes (NaCl-Gitter) sich die Anionen und Kationen systematisch gegen andere austauschen lassen (§ 6). Auch wird verfolgt, wie die *Richtungen* der Durchschlagsbahnen auf einen solchen Ionenaustausch reagieren (§ 7). Die Meßresultate führen zu einigen Regeln für den elektrischen Durchschlag in Ionenkristallen, die ohne weiteres aus unserer Theorie verständlich sind (§ 8). Es wird gezeigt, daß genau wie die Durchschlagsbahnen im Kristallinneren auch die *Gleitfunken auf Kristalloberflächen richtungsorientiert* verlaufen und daß die Richtungen unserer Theorie entsprechen. Eine ganz einfache Methode zum Erzielen von Richtungsdurchschlägen wird dabei angegeben (§ 9).

§ 4. Der Randeffekt. Die experimentellen Tatsachen. Das inhomogene Feld an der Elektrodenberandung wirkt auf die Durchschlagsspannung zurück im Sinne einer Erniedrigung (Randeffekt). Folgende Faktoren bestimmen die Stärke dieses Einflusses:

1. Der *zeitliche Spannungsanstieg am Isolator*[1]). Je schneller der Spannungsanstieg, desto niedriger die Durchbruchsfeldstärke; bei sehr steilem einmaligen Spannungsanstieg (Stoßspannung) können jedoch wieder etwas höhere Werte gemessen werden. Wechselspannung ergibt niedrigere Durchschlagswerte als Gleichspannung; je höher die Frequenz, desto stärker der Randeffekt.

2. Die *Schichtdicke des Isolators*[2]). Mit zunehmender Schichtdicke sinkt die Durchbruchsfeldstärke.

3. Der *Zustand des Einbettungsmediums.* Bei Gasen erhöht Drucksteigerung die Durchschlagsspannung des festen Isolators[3]), bei Flüssigkeiten Vergrößerung der Leitfähigkeit[2]).

Theoretische Folgerungen. Die Verdichtung der Kraftlinien, also die Erhöhung der Feldstärke, im Außenmedium durch Einschalten eines Isolators höherer Dielektrizitätskonstante ist *eine* Ursache für den Randeffekt, aber nicht die allein entscheidende. Man wird die Faktoren zu betrachten haben, die das vorgegebene elektrostatische Feld *zeitlich* abändern.

Die Vorstellung von Inge, Walther und Semenoff[2]): Die *Leitfähigkeit* des Isolators und vor allem des Außenmediums sind die wesentlichen Faktoren. Sie bewirken, daß sich die Oberfläche des Isolators in gleichem Sinne auflädt wie die ihr anliegende Elektrode. Wie weit der Randeffekt beseitigt wird, hängt von der Zeit ab, die man zur Aufladung läßt (daher die Wirkung des zeitlichen Spannungsanstiegs) und von der Schnelligkeit, mit der sich die Aufladung vollzieht (daher der Einfluß der Leitfähigkeit des Außenmediums).

Anschauung des Verfassers[4]): Die Leitfähigkeit, die ja eine Ionenleitfähigkeit ist, spielt primär gerade die *umgekehrte Rolle*: Sie führt Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens in die Nachbarschaft der Elektroden und verstärkt dadurch die Feldverzerrung. Der *entscheidende Faktor* ist *ein anderer*: Das Feld im Außenraum erreicht bei einer bestimmten Gesamtspannung in Elektrodennähe die *Durchbruchsfeldstärke des Außen-*

[1]) N. Semenoff u. A. Walther, Die physikal. Grundlagen der elektr. Festigkeitslehre, S. 121ff. Berlin, Springer, 1928.
[2]) N. Semenoff u. A. Walther, l. c.
[3]) E. Marx, Elektrot. ZS. **41**, 1929.
[4]) Teilweise schon skizziert in der I. Mitteilung bei Behandlung der Lichtenbergschen Figuren.

mediums. Es setzt eine *Sprühentladung* ein, die an der Anode dank des schnellen Abwanderns der Elektroden eine positive Raum- und Oberflächenladung entstehen läßt. Bei *gleichmäßiger* Verteilung wirkt diese Ladung wie eine Vergrößerung der Anode, so daß aus rein geometrischen Gründen die Feldstärke an der neuen Begrenzung unter die Durchschlagsspannung des Außenmediums gesenkt wird[1]). An der Kathode umgekehrt riegelt zuerst nach dem schnellen Abwandern der Elektronen eine positive Raumladung die Elektrode ab, der Feldgradient wird steiler, die Sprüherscheinung bleibt eng zusammengezogen bestehen. Da aus der Kathode Elektronen nachgeliefert werden, lädt sich die weitere Umgebung an der Isolatoroberfläche negativ auf, und damit ist — wie für die Anodenseite — im ganzen eine Schwächung des Randeffektes erreicht. Die Elektronenaffinität des Außenmediums kann das Bild — wie man von den Lichtenbergschen Figuren her weiß — modifizieren, es wird jedoch nicht prinzipiell anders.

Eine Randentladung, gleichmäßig die Umgebung der Elektroden überstreichend, würde durch Aufladung der Isolatoroberfläche eine Schwächung des Randeffektes erreichen, wie sie in der alten Vorstellung durch die Leitfähigkeit zustande kommen sollte. Normalerweise, vor allem bei höheren Spannungen, zerfällt die Sprüherscheinung jedoch in Sprühäste, die als Nebenelektroden wirken. Damit ist die *eigentliche Ursache des Randeffektes* genannt: An Stelle der alten Elektrodenanordnung mit symmetrischer Feldverteilung tritt — da sich vor allem auf der Anodenseite die Entladungsäste weit hinausschieben können — mehr oder weniger ausgeprägt die unsymmetrische: parallelgeschaltete *Spitze* und Elektrode als Anode gegenüber Elektrode als Kathode. Der Durchbruch durch den Isolator erfolgt nach dem in § 1 beschriebenen Mechanismus, aber schon, wenn in der Umgebung der Spitze die Durchbruchsfeldstärke erreicht ist[2]).

---

[1]) Von diesem Standpunkt aus sind wohl die Funkenerscheinungen zu verstehen, die P. Böning (Mitteilungen Woosung, Heft 2, 1931) an der Anodenseite von Seifenscheiben beobachtete.

[2]) Inge und Walther äußern in ihrer Arbeit (ZS. f. Phys. **71**. 627, 1931) das Bedenken, die vom Verfasser beobachtete Polarität der Entladungsbahnen im Steinsalz könne durch die Polarität der Randentladungen verursacht sein. Dies Bedenken trifft, wie Theorie und Experiment zeigen, nicht zu: Bei homogenem Primärfeld setzt der Durchschlag mit oder ohne Randentladungen von der Anode her ein (siehe auch unten die erzielten Durchbruchsfeldstärken). Zur Beobachtung der Bahnrichtungen empfiehlt es sich, nachdem dies auch experimentell festgestellt ist, vielfach, die Randentladungen nicht zu unterdrücken. Man kann dann nach dem Verfahren des Verfassers eine Reihe Durchschläge nebeneinander erhalten und eine noch feinere Zeichnung der Raum-

Die experimentellen Tatsachen 1. bis 3. sind hiernach ohne weiteres verständlich: Die Schnelligkeit, mit der ein Sprühast vorgetrieben wird — die Wahrscheinlichkeit also starker Spitzenwirkung — hängt bei gegebener Spannungshöhe von dem Spannungsgradienten ab, den die Sprühentladung vorfindet. Langsam gesteigerte Gleichspannung läßt die Sprüherscheinung langsam und allseitig vorwachsen, bis die Stromstärke bei hoher Spannung endlich irgendwo einseitig einen Ladungskanal erzeugt und damit die Spitzenwirkung auslöst. Bei Stoßspannung umgekehrt kann durch Funkenverzögerung ein mehr oder weniger hoher Überspannungsgradient entstehen, sofort nach Zünden werden kräftige Sprühäste vorgetrieben mit anschließendem Seitendurchschlag. Bei Wechselspannung endlich muß sich auch noch von einer Halbperiode zur anderen die Oberflächenladung jeweils in eine solche entgegengesetzten Vorzeichens umbauen, der Spannungsgradient ist daher steil und die Sprüherscheinung bei Wechselspannung viel lebhafter als bei reiner Gleichspannung. Der Einfluß der Leitfähigkeit des Außenmediums auf den Randeffekt erklärt sich jetzt als sekundärer: Die Leitfähigkeit sucht starke Inhomogenitäten des Sprühfeldes abzubauen, wirkt also hindernd auf die Ausbildung definierter Sprühäste.

Neue experimentelle Beweise für unsere Theorie. 1. Ein Randdurchschlag muß durch Randentladungen eingeleitet werden. [Bestätigt durch die Dissertation von Werner[1]), eine Untersuchung von Inge und Wul[2]) und Beobachtungen des Verfassers.]

2. Eine bestimmte Minimumsspannung ist für den Durchschlag erforderlich; sie ist für den Isolator charakteristisch, aber nicht für die primäre Elektrodenanordnung. Der Durchschlag erfolgt sofort nach Einsatz der Randentladung, falls die primäre Sprühspannung über der Minimumsspannung liegt; liegt sie darunter, so bestehen die Randentladungen ohne Durchschlag, bis die minimale Spannung erreicht ist. [Bestätigt von Inge und Wul[2])].

3. Bei Wechselspannung setzt die Randentladung bei erheblich tieferen Spannungen schon ein als bei Gleichspannung.

4. Gleichspannung sprüht erheblich weniger als Wechselspannung derselben Scheitelspannung.

5. Je höher die Durchbruchsfeldstärke des Außenmediums gewählt wird, je höher also die Spannungen sind, bei denen die Randentladungen

ladungsfäden, da dank der erniedrigten Durchschlagsspannung und größeren Stromverteilung die auf die Einzelbahn entfallenden Stromstärken noch erheblich kleiner sind.

[1]) W. Werner, Ann. d. Phys. **86**, 95, 1928.

[2]) L. Inge u. B. Wul, Arch. f. Elektrot. **25**, 597, 1931.

einsetzen, desto stärker tritt an die Stelle iner gleichmäßigen Sprüherscheinung die Ausbildung von Sprühästen.

Tatsache 3. bis 5. folgt aus Versuchen des Verfassers, bei denen doppeltseitig begossener Röntgenfilm als Dielektrikum verwendet und die Sprüherscheinung auf Anode- und Kathodenseite so gleichzeitig photographisch festgehalten wurde. Fig. 2a bis c zeigt Wechselspannungsprühfiguren bei steigender Festigkeit des Außenmediums: 2a in Luft von Atmosphären-

Fig. 2a.

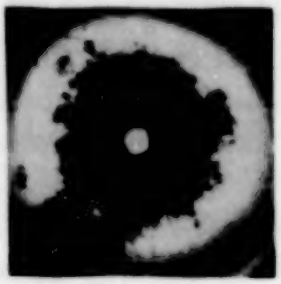


Fig. 2b.

Fig. 2c.

Fig. 3.

druck, 2b in Stickstoff von 75 Atm. Druck, 2c unter Bienenwachs, das mit 75 Atm. Druck um die Elektroden gepreßt war (s. § 5). Man sieht deutlich, wie mit steigender Festigkeit des Außenmediums die Sprüherscheinung von der ziemlich gleichmäßigen Bedeckung zur Aststruktur übergeht. Die Aufnahmen sind gemacht bei 1,25 bzw. 10 bzw. 27 kV_{eff} und 50 Perioden; die Spannung wurde monoton auf den jeweiligen Wert gesteigert und dann etwa 10 Sek. gehalten. Gegenversuche mit Gleichspannung, die den Scheitelspannungswerten entsprach, zeigten bei 2,1 kV überhaupt noch keine Schwärzung, bei 25 kV und 38,5 kV schwache Figuren, von denen die erste in Fig. 3 wiedergegeben ist. Zur Kathoden-

seite gehören die radial nach außen strebenden Silberdendriten und vor ihnen liegende dünne Schwärzungsschleier; die positive Figur umgekehrt ist über die ganze Anodenseite ausgebreitet in Form dunkler einzelner Flecken (Ansatzpunkte der Entladung), von denen aus Schwärzungswolken nach außen ziehen. Die Figuren unter Bienenwachs zeigen praktisch dasselbe, nur durch das Dielektrikum räumlich eng zusammengehalten und erst bei viel höheren Spannungen überhaupt auftretend.

Fig. 2 macht noch eine andere Tatsache klar: Der Randeffekt kann bei Einbetten des Isolators in ein mittelfestes Medium eventuell den Durchschlag früher herbeiführen als in einem weniger festen. In dem weniger festen ist das Sprühen zuerst sehr gleichmäßig und erst bei höheren Spannungen zieht es sich auf bestimmte, zur Spitzenwirkung führende Ladungskanäle zusammen. In dem festeren Medium kommt es gleich anfangs zu Sprühästen und damit zum Durchschlag. Damit ist erklärt, warum ein Isolator in Öl früher durchschlagen werden kann als in Luft[1]). — An den Bildern ist weiter zu beachten, daß der zentrale Aufsatzfleck der Elektroden völlig schwärzungsfrei ist. Damit wird für die spätere Untersuchung der gute Kontakt der angepreßten Elektroden bestätigt.

§ 5. Das Meßverfahren. Quantitative Messungen der Durchbruchsfeldstärke eines Materials sind nur möglich bei Vermeidung des Randeffektes. Den Weg dazu gibt § 4 an: Das Außenmedium muß elektrisch fest genug sein, um Randentladungen zu verhindern, oder der Isolator muß an seinen Rändern so verstärkt werden, daß die Spitzenwirkung der Randentladungen nicht zum Durchschlag ausreicht. Den zweiten Weg sind Mosicki[2]) und vor allem Schumann und seine Mitarbeiter[3]) gegangen, er schließt aber alle Materialien von der Untersuchung aus, die nicht in größeren Stücken vorkommen und Bearbeitung vertragen. Entsprechend führt er nicht zu systematischer Forschung.

Den ersten Weg hat man zu gehen geglaubt, indem man den Isolator in flüssige Dielektrika einbettete. Inge und Walther[4]) zeigten, daß es dabei nicht so sehr auf die Dielektrizitätskonstante des Einbettungsmediums als auf seine Leitfähigkeit anzukommen schien (s. ihre Erklärung § 4). Als Kriterium für vermiedene Störeffekte diente ihnen die Tatsache, daß der Durchschlag in der Lösung Xylol + 12% Aceton zentral zwischen den

---

[1]) N. Semenoff u. A. Walther, l. c., S. 126.
[2]) J. Mosicki, Elektrot. ZS. **25**, 527, 1904.
[3]) Siehe z. B. H. Rochow, Arch. f. Elektrot. **14**, 361, 1925.
[4]) N. Semenoff u. A. Walther, l. c., S. 123.

Elektroden lag und die Durchbruchsfeldstärke von der Isolatordicke unabhängig wurde.

Dem Verfasser scheinen folgende *prinzipielle Bedenken gegen die Verwendung flüssiger Einbettungsmedien* bei quantitativen Messungen zu sprechen: 1. Elektrische Anreicherung von Verunreinigungen an den Elektroden. 2. Randentladungen werden nicht vermieden (s. § 4) durch die Leitfähigkeit; entsprechend unterliegt die Flüssigkeit in der Elektrodenumgebung unkontrollierbaren chemischen Veränderungen. 3. Die Art der kapillaren Benetzung der Elektroden und des Isolators ist spannungsabhängig. Primär kriechen die benutzten Flüssigkeiten unter die Elektrodenaufsatzstellen; bei steigendem Felde kann die Oberflächenspannung völlig geändert und die Flüssigkeit, eventuell unter Schaumbildung, von den Elektroden abgedrängt werden. Man kennt Beispiele dieser Art genügend aus der Elektrotechnik[1]). Ein solcher Vorgang könnte aber zur Folge haben, daß die von Inge und Walther benutzten Kriterien: Zentraler Durchschlag und Unabhängigkeit der Durchbruchsfeldstärke von der Dicke, keine Sicherung mehr gegen Störeffekte bedeuten. Sie könnten vielmehr auch erfüllt werden, wenn eine Dampfblase bzw. ein Abdrängen der Flüssigkeit in der Elektrodenmitte bei einer definierten Feldstärke einsetzt und zum Durchbruch führt. Störungen müssen jedenfalls bei dem Verfahren von Inge und Walther schon nach ihren eigenen Messungen vorgelegen haben, da sie für Steinsalz Durchbruchsfeldstärken „bis zu $5 \cdot 10^5$ Volt eff/cm" messen, in ihrer letzten Arbeit aber[2]) $2 \cdot 10^6$ Volt/cm indirekt ermitteln (s. auch unten die Diskrepanzen mit unseren Messungen).

Fig. 4.

Zur Vermeidung solcher Fehlerquellen wurde *folgendes neues Verfahren* durchgebildet: Der Isolator wurde als dünne Platte zwischen die flachhalbkugeligen Stahlelektroden (Krümmungsradius etwa 20 mm) federnd eingeklemmt (s. Fig. 4) und der gestrichelte Raum mit einem leichtschmelzenden Dielektrikum möglichst hoher Dielektrizitätskonstante ausgefüllt. Das Dielektrikum wurde im Vakuum flüssig entgast und dann unter 75 Atm. Druck erstarren lassen zu einem an Elektroden und Isolator bis zum Aufsatzpunkt der Elektroden ganz fest haftenden Ring. Vor dem Durchschlag wurden die Elektroden jeweils Hochglanz poliert, nach dem Durchschlag die eine von ihnen mit Federkraft vertikal abgezogen. Der Isolator blieb dann auf einer Elektrode dank des Dilektrikums in der alten Lage haften, auf seiner Gegenfläche zeichnete sich der zweite Schutzring

[1]) Siehe z. B. H. Stäger, Elektrot. Isoliermaterialien. Stuttgart 1931.
[2]) L. Inge u. A. Walther, ZS. f. Phys. **71**, 627, 1931.

voll ab, und in einer anschließenden mikroskopischen Prüfung war sofort und völlig einwandfrei die Lage des Durchschlagskanals gegenüber den Elektroden festzulegen. Fig. 5 zeigt einen Zentraldurchschlag durch Steinsalz nach dieser Methode. Die Stahlelektrode ist nicht ganz fein poliert, damit man ihre Lage an den koaxialen Rissen erkennt; nach außen zu wird das Bild unscharf wegen der nach oben und unten sich vorwölbenden Bienenwachsschutzringe. Als Dielektrikum wurde meist Bienenwachs wegen seines bequemen Schmelzpunktes und seiner guten Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon = 4{,}75$) gewählt.

Fig. 5.

Als Spannungsquelle kommt wegen ihrer hohen Sprühsicherheit (s. § 4) für die quantitativen Messungen nur *langsam gesteigerte Gleichspannung* in Frage. Man wird normalerweise nur Influenzmaschinen zur Verfügung haben, um die erforderliche Spannungshöhe zu erreichen. Zur Feinregulierung dieser Maschinen verwendete der Verfasser (s. I. Mitteilung) früher eine relativ komplizierte Anordnung von Elektronenröhren. Inzwischen hat er diese durch folgenden, sehr einfach und sicher wirkenden *Hochspannungsteiler* ersetzt (Fig. 6). Die eine Seite der Hochspannungsmaschine ist geerdet, die andere mit einer bernsteinisolierten Flammensonde verbunden. Dieser steht in regulierbarer Entfernung eine Kondensatorplatte gegenüber, die mit der einen, am Isolator liegenden Elektrode verbunden ist. Von der anderen Seite kann eine zweite geerdete Kondensatorplatte mittels Kettenführung auf einer optischen Bank der Flammensonde in beliebig feiner Verstellung genähert werden. Je nach der Lage der zweiten Platte wird die erste und mit ihr die Elektrode am Isolator auf Spannung gebracht. Jedes Tempo der Spannungssteigerung konnte damit vorgegeben und am Hochspannungsvoltmeter von Starke-Schröder kontrolliert werden. Erfolgte der Durchschlag, so wirkte die Gasstrecke als großer Vorschaltwiderstand; war noch ein Hochohmwiderstand (Griffel oder Bleistiftstrich) zwischen Kondensatorplatte und den Rest des Meß-

Fig. 6.

apparates eingeschaltet, so sprang das Hochspannungsvoltmeter direkt auf Null zurück und ließ so die Durchschlagsspannung sehr exakt ablesen.

Die Durchschlagsversuche erfolgten im übrigen, um das Sprühen aller spannungsführenden Teile in der Umgebung der Elektroden weitgehend zu unterdrücken, unter 75 Atm. Stickstoffdruck. Die Durchbruchsfeldstärken wurden durch diesen Druck, wie die späteren Versuche zeigen, nicht gefälscht. Die Dickenmessung der Isolatorplatten geschah unter einem Zeissschen Dickenmesser; Ablesegenauigkeit $^1/_{1000}$ mm, erreichte Meßgenauigkeit etwa $\pm\,^5/_{1000}$ mm.

§ 6. Die Durchbruchsfeldstärken von Ionenkristallen des Steinsalztypes. Das Ziel dieser Versuchsreihe ist, bei konstant gehaltenem Gittertyp den Einfluß verschiedenartiger Kationen und Anionen auf die Durchbruchsfeldstärke zu studieren. Die Wahl des Steinsalztypes erfolgte des einfachen Gitterbaues wegen und weil bei ihm eine Reihe Alkali-Halogenide der Untersuchung zugänglich sind, die einen systematischen Austausch der Ionen ermöglichen. Da die meisten Kristalle aus der Schmelze synthetisch nach dem Kyropoulos-Verfahren[1]) hergestellt werden mußten, wurde an Steinsalz die Vorfrage geklärt, ob die Entstehungsart der Kristalle einen Einfluß auf ihre Durchbruchsfeldstärke ausübe, ob man also mit einer starken Rückwirkung der Lockerstruktur[2]) zu rechnen habe.

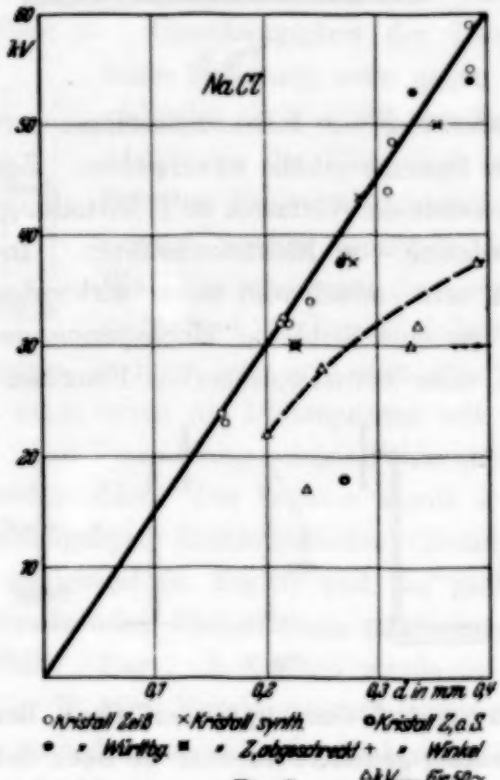


Fig. 7.

Die Versuche an Steinsalz. In Fig. 7 sind die 19 Meßpunkte an NaCl eingetragen, die an drei verschiedenen Sorten natürlichen Steinsalzes und an synthetischem NaCl aufgenommen wurden. Normalerweise wurden die Plättchen, wie auch später bei den anderen Kristallen, durch Spalten mit der Rasierklinge hergestellt[3]), einige wurden auch geschnitten und poliert. Ein Unterschied dieser Herstellungsart auf die Durchschlagsspannung wurde

[1]) S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 308, 1926.
[2]) A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 583, 1927.
[3]) W. Flechsig, ZS. f. Phys. **46**, 788, 1928.

nicht bemerkt. Die Kristalle „Zeiss" und „Winkel" stammen aus verschiedenen Aufkäufen dieser Firmen, so daß kein Fundort bekannt ist. Der Kristall „Württemberg" stammt aus einer süddeutschen Saline. Für den synthetischen Kristall wurde, wie auch bei den meisten anderen Schmelzen, chemisch reines bzw. analysenreines Ausgangsmaterial von Riedel-de Haen benutzt.

Die Resultate sind: 1. Zwischen den natürlichen Kristallen unter sich wie auch im Vergleich mit künstlichen Kristallen tritt kein Unterschied in der Durchbruchsfeldstärke zutage. 2. Wurde ein Kristall sehr stark innerlich verspannt (auf 700° C erhitzt und dann in flüssige Luft geworfen), so war selbst jetzt noch kein wesentlicher Einfluß auf die Durchbruchsfeldstärke vorhanden (Meßpunkt ⊠), wenn die Durchschlagsbahn auch sehr zersprungen aussah. 3. Die Meßpunkte streuen um eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht und einer Durchbruchsfeldstärke von 1,5 Millionen Volt/cm entspricht. Die maximalen Abweichungen betragen $\pm 1 \cdot 10^5$ Volt/cm, also $\pm 6{,}6\,\%$. Damit dürfte die Unsicherheit, ob man die Durchbruchsfeldstärke des NaCl bei 0,5 Millionen Volt/cm oder 2 Millionen Volt/cm zu suchen hat — in diesen Grenzen schwanken die Literaturangaben —, beseitigt sein. 4. Der Meßpunkt ◎ zeigt einen Durchschlagswert, bei dem der Bienenwachsschutz fortgelassen, also der Randeffekt nicht beseitigt ist. Ihm entspräche eine Durchbruchsfeldstärke von 650 kV/cm.

Die hiernach festgelegte Durchbruchsfeldstärke des Steinsalzes:

$$\mathfrak{E} = 1{,}5 \pm 0{,}1 \text{ Millionen Volt/cm}$$

entspricht der Beanspruchung, der NaCl im homogenen Felde senkrecht zur Würfelfläche maximal ausgesetzt werden kann.

Der Durchschlag setzt bei Steinsalz in Richtung der Flächendiagonalen ein, also sollte eine Durchbruchsfeldstärke von $\mathfrak{E}/\sqrt{2}$ bei einer NaCl-Platte genügen, die in Rhombendodekaederebene geschnitten ist (s. auch Fig. 9). Diese Folgerung im quantitativen Versuch zu prüfen, ist nur indirekt gelungen: Platten, die nach der Rhombendodekaederebene geschnitten wurden, zeigten eine Durchbruchsfeldstärke von 1,62 Millionen Volt/cm, Platten parallel zur Oktaederfläche 1,82 Millionen Volt/cm in je zwei Versuchen. Das bedeutet wahrscheinlich folgendes: Senkrecht zur (110)-Ebene gleitet der Kristall maximal leicht; daher kann schon der Elektrodendruck durch Verfestigung die Flächendiagonalrichtung blockiert haben. Die nächstgünstige Durchschlagsrichtung bliebe die Raumdiagonale, auf die eine Feldstärke $\mathfrak{E} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}$ entfallen würde. $1{,}62 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}$ Millionen Volt/cm ergibt 1,32 Millionen Volt/cm, also die Feldstärke, die im direkten Versuch an

der Oktaederplatte für die Raumdiagonale festgestellt wurde. Bei der geringen Zahl Meßpunkte ist natürlich diese Erklärung nicht voll gesichert, vielmehr wären lange Meßreihen erforderlich, da die Werte für die Rhombendodekaederrichtung wegen verschieden starker Blockierung der Flächendiagonale nach unten, die für die Oktaederrichtung entsprechend nach oben streuen werden. Von solchen Meßreihen ist bisher abgesehen worden, weil die Herstellung dünner, polierter Platten in den genannten Orientierungen sehr mühsam ist und weil über die Richtungsorientierung des Durchschlags in Steinsalz an sich (s. auch § 7 und 9) nicht der geringste Zweifel besteht.

In Fig. 7 sind außer den Gleichspannungsmeßwerten noch sechs Punkte für 50 $\sim$ Wechselspannung eingetragen (Scheitelspannung). Der starken Streuung der Werte entspricht der mikroskopische Befund: Die tiefen Punkte liegen typisch seitlich, die hohen — durch eine gestrichelte Kurve verbunden — recht gut zentral. Bei der starken Sprühtendenz der Wechselspannung (s. § 4) schützt also der Bienenwachsring nicht mehr voll gegen den Randeffekt. Die Streuung der Gleichspannungsmeßpunkte ist wohl, neben Meßfehlern bei der Dickenmessung, der Schwierigkeit zuzuschreiben, die Elektroden — jeweils neu poliert — wieder genau gegeneinander zentrisch einzustellen.

Die Durchbruchsfeldstärken der Alkalihalogenide. Es wurden in gleicher Weise wie Steinsalz untersucht:

LiF	NaF		
	NaCl	KCl	RbCl
	NaBr	KBr	RbBr
		KJ	RbJ

Die in der Reihe ausgelassenen Salze Na J und KF wurden auch hergestellt, waren aber zu hygroskopisch, um definierte Durchschlagswerte zu ergeben. Sie werden später in einer Spezialapparatur gemessen werden. An natürlichen Kristallen stand außer Steinsalz nur Sylvin zur Verfügung. Schon an der schlechten Spaltbarkeit des natürlichen KCl gegenüber dem künstlichen war aber zu erkennen, daß der natürliche Sylvin stark verunreinigt sein muß. Eine Spektralanalyse im Ultraviolett zeigte einige Prozent Ca sowie Ba, außerdem weiß man, daß KCl bis 20% RbCl enthalten kann, weil K und Rb sich im Gitter voll ersetzen.

Die Durchschlagsspannungen, als Funktion der Dicke aufgetragen, ergaben jeweils Gerade wie im Fall des NaCl. Die so ermittelten Durchbruchsfeldstärken sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 8 graphisch in der Weise eingetragen, daß den Anionen die Abszissenwerte zugehören,

die Durchbruchsfeldstärken als Ordinate, die Kationen als Parameter eingetragen sind.

Tabelle 1.

Kristall	Durchbruchsfeldstärke in 10^6 Volt/cm	
LiF	($\geqslant 2$)	
NaF	$2{,}4 \pm 0{,}1$	
NaCl	$1{,}5 \pm 0{,}1$	
NaBr	$0{,}825 \pm 0{,}02$	
KCl	$1{,}0 \pm 0{,}05$	(nat. $1{,}25 \pm 0{,}05$)
KBr	$0{,}7 \pm 0{,}07$	
KJ	$0{,}58 \pm 0{,}02$	
RbCl	$1{,}35 \pm 0{,}05$	
RbBr	$0{,}46 \pm 0{,}01$	
RbJ	$0{,}50 \pm 0{,}03$	

Die Schwankungen in den Fehlergrenzen der Tabelle sind teilweise etwas zufällig, weil die Zahl der Meßpunkte kleiner war als bei NaCl (man konnte sich vielfach mit etwa fünf Meßpunkten begnügen, um die Gerade festzulegen). Die Grenzen sind aber angegeben worden, um die exakte Trennung der Werte für die einzelnen Salze gegeneinander zu zeigen. Bei LiF ließ sich dank der hohen Dielektrizitätskonstante des Kristalls der Randeffekt durch den Bienenwachsring nicht beseitigen. Bei 2 Millionen Volt/cm erfolgten extreme Seitendurchschläge; es wird mit abgeänderter Methode versucht, den Wert genau zu bestimmen. Die Rubidiumsalze sind trotz der Lieferbezeichnung „chemisch rein" als nicht rein anzusehen. Vor allem dürfte es beim RbCl nicht gelungen sein, das KCl genügend zu entfernen. Entsprechend ist die Lage des RbCl-Meßpunktes über dem KCl-Wert als ein typisches Zeichen dafür anzusehen, daß man hier einen Mischkristall vor sich hat, dessen Durchschlagswert — in voller Analogie zu Widerstandskurven von Legierungen — über den Wert seiner beiden

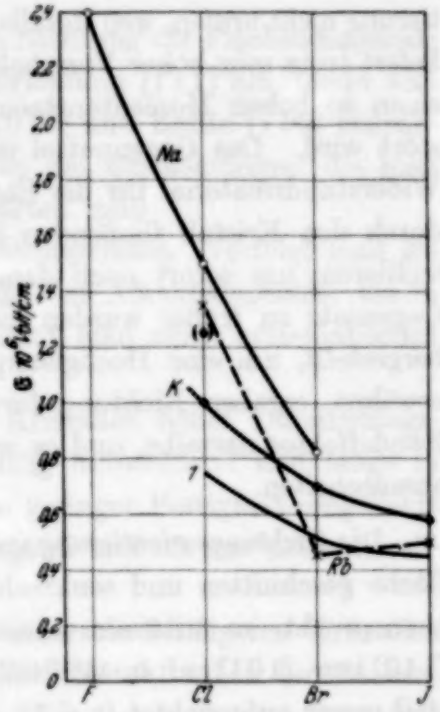


Fig. 8.

reinen Komponenten erhöht ist. Einen entsprechenden Hinweis gibt die Lage des Meßpunktes für den natürlichen Sylvin ((•)). Der Gang der Durchbruchsfeldstärke in Mischkristallen als Funktion der Zusammensetzung wird in einer anderen Arbeit genau verfolgt werden.

Die Durchbruchsfeldstärke von MgO. Aus im Lichtbogen gesinterten MgO der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt gelang es, einige Kristalle von mehreren Millimeter Größe herauszulösen und aus ihnen Plättchen zu schleifen. Dabei zeigte sich leider, daß auch die einheitlich aussehenden Kristalle noch aus mehreren Individuen bestanden und entsprechend die Plättchen sich nur auf etwa 0,17 mm Dicke bringen ließen. Bei dieser Dicke gelang weder ein Durchschlag mit Bienenwachsschutz, noch bei zugelassenem Randeffekt, entsprechend läßt sich kein Durchschlagswert angeben, sondern nur sagen, daß MgO noch erheblich fester als LiF sein muß.

§ 7. Die Richtungsorientierung der Entladungsbahnen in Ionenkristallen vom Steinsalztyp. An den Durchschlägen, die bei der quantitativen Messung der Durchbruchsfeldstärke erhalten werden, läßt sich die Richtungsorientierung nicht prüfen, weil Metallelektroden verwendet werden. Entsprechend liefert trotz sehr hoher Vorschaltwiderstände die Kapazität der Anordnung einen so hohen Momentanstromstoß, daß jede Durchschlagsstruktur zerstört wird. Das Gegenmittel ist, wie früher in der I. und II. Mitteilung, Widerstandsmaterial für die Elektroden zu verwenden und außerdem den durch den Kristall fließenden Strom mit Spiegelgalvanometer zu kontrollieren, um sofort nach dem Durchbruch abschalten zu können. Im Gegensatz zu früher wurden die halbkugeligen Elektroden aus Elfenbein hergestellt, um eine Hochglanzpolitur zu ermöglichen. Wie schon in § 4 erwähnt, ergaben Richtungsdurchschläge mit oder ohne Vermeidung des Randeffektes dasselbe, und es war sogar vorteilhaft, den Randeffekt nicht auszuschalten.

Die Richtungsorientierung im Steinsalz. Wird NaCl parallel zur Würfelfläche geschnitten und senkrecht zu ihr durch ein homogenes Primärfeld beansprucht, so tritt als primäre Vorzugsrichtung die Flächendiagonale [110] bzw. [101] auf, in 45°-Stellung nach unten ziehend. Hat sich das Feld steil genug aufgerichtet (s. § 1), so folgt als sekundäre Vorzugsrichtung die Raumdiagonale [111], der Raumladungsfaden springt in diese Richtung um und bildet durch Springen des Kristalls parallel zur Spaltrichtung vierseitige Pyramiden mit den [111]-Richtungen als Kanten und der Kathodenseite des Kristalls als Basisfläche.

Diese Feststellungen sind schon in den ersten beiden Mitteilungen gemacht, mit Bildern belegt und immer wieder bestätigt worden. Trotzdem wurden sie jetzt noch an Präparaten, die parallel zur *Oktaeder-* und *Rhombendodekaederebene* geschnitten waren, kontrolliert, um jedem Einwand zu begegnen[1]). Fig. 9a und 9b vermitteln die räumliche Vorstellung von der Lage einer Oktaeder- und Rhombendodekaederfläche im Steinsalzwürfel. Wird das elektrische Feld senkrecht zur Oktaederebene angesetzt, so erfolgt der Durchschlag vertikal in der Raumdiagonale $[\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}]$, gleichzeitig etwa aber auch in Richtung der drei Flächendiagonalen $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[0\bar{1}\,\bar{1}]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$. Wird das Feld senkrecht zur Rhombendodekaederebene (Fig. 9b) angesetzt,

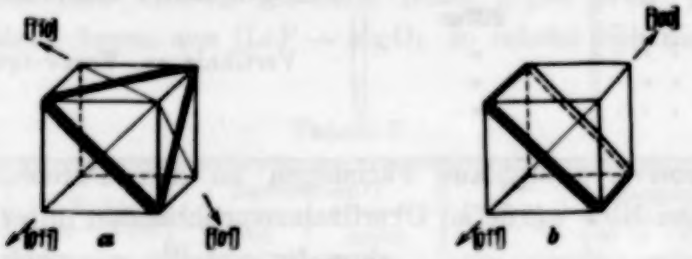


Fig. 9.

so erfolgt der Durchschlag primär vertikal in Richtung der Flächendiagonale $[0\bar{1}\,\bar{1}]$, springt dann in die Raumdiagonalenrichtung $[\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}]$ um, bleibt also immer in der durch die Flächendiagonale $[0\bar{1}\,\bar{1}]$ und Kante $[\bar{1}00]$ charakterisierten Vertikalebene. — Das sind genau die Erscheinungen, die man nach unseren früheren Feststellungen erwarten muß.

Die Richtungsorientierung in den Alkalihalogeniden. Verfolgt man die Orientierung der Durchschläge an der Reihe der Alkalihalogenide, die in § 6 quantitativ untersucht wurden, so erkennt man einen systematischen Gang in zweierlei Beziehung:

Das *Aussehen* der Bahnen: Bei den Kristallen hoher Durchschlagsspannung scharf wie ein Strich, scharfkantig umbrechend und lange in einer Richtung laufend. Bei den Kristallen geringer Festigkeit umgekehrt diffuse, unruhige Bahnen, verrundet umbiegend und oft nur noch die allgemeine Richtungstendenz erkennbar.

Die *Richtung* der Bahnen: Bei den widerstandsfähigsten Kristallen derselbe Typ wie im Steinsalz, bei den mittelfesten tritt neben der Flächendiagonale schon die Vertikale auf, bei den Kristallen geringster Festigkeit tritt nur noch die Vertikalrichtung auf mit undefinierbaren Verzweigungen. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt, die Kristalle in Richtung sinkender Durchbruchsfeldstärke geordnet.

[1]) L. Inge u. A. Walther, ZS. f. Phys. **71**, 627, 1931.

Bei NaCl waren früher blauviolette *Verfärbungen* festgestellt worden. Es mag hier hinzugefügt werden, daß bei NaF rötliche und bei NaBr be-

Tabelle 2.

Kristall	Bahntyp	Bahnrichtung
LiF	scharf	primär [110], sekundär [111]
NaF	"	
NaCl	"	
RbCl	"	[110] und [100] nebeneinander
KCl	"	
NaBr . . .	beginnend diffus	[110]; [111], aber auch Vertikale und andere Richtungen
KBr	diffus	Vertikale ev. Verzweigung
KJ	"	
RbBr . . .	"	
RbJ	"	

sonders intensive, tintigblaue Färbungen an den Durchschlagskanälen auftreten. Bei RbJ wurde an Oberflächensprühbahnen unter dem Mikroskop festgestellt, wie nach einigen Minuten — wohl durch Wasserangriff — die Farbe von Weiß in Grün umschlug.

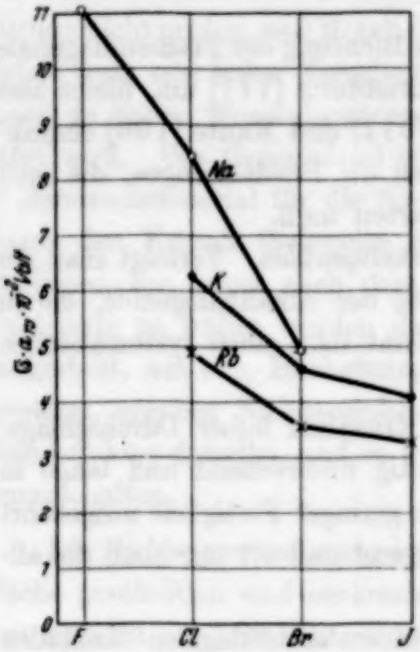


Fig. 10.

Die Richtungsorientierung im MgO. Richtungsdurchschläge im inhomogenen Felde zeigten, daß MgO, wie seine hohe Durchschlagsfestigkeit erwarten läßt, zu den Kristallen mit scharfem Bahntyp gehört und nur die Flächendiagonale [110] als Durchschlagsrichtung beobachtet wird.

§ 8. Deutung der Beobachtungen. Die Resultate von § 6 und 7 zeigen für Durchbruchsfeldstärke und Durchschlagsrichtung einen vollkommen systematischen Gang in der untersuchten Kristallgruppe. Dieser Gang bleibt erhalten, wenn die Feldstärken auf die atomphysikalisch wesentliche Vergleichgröße umgerechnet werden, auf die Durchschlagsspannung pro Seitenlänge des Gitter-Elementarwürfels $\mathfrak{E} \cdot a_w$ (Fig. 10). Die jetzt stärker in Erscheinung tretende Störung der Na-Kurve mag an zu tiefer Lage des NaBr-Punktes liegen, hervorgerufen durch die sehr starke Hygroskopie des Salzes.

Die Beobachtungen gestatten, zum ersten Male einige *gesetzmäßige Zusammenhänge* zwischen der Struktur eines Isolators und seiner Durchbruchsfeldstärke zu formulieren. Aus Tabelle 3 liest man sofort ab:

1. In einem Ionengitter vom Steinsalztyp führt der Austausch des Anions oder Kations gegen ein anderes von kleinerem Ionenradius zu einer Erhöhung der elektrischen Festigkeit.

2. Je größer die Polarisierbarkeit von Anion und Kation ist, desto stärker verwischt die wechselseitige Polarisation der Ionen die Vorzugsrichtungen im Steinsalztyp und läßt die Feldrichtung selbst als primäre Durchschlagsrichtung auftreten.

3. Tauscht man einfach geladene Ionen gegen etwa gleich große doppelt geladene Ionen aus ($LiF \rightarrow MgO$), so erhöht sich die elektrische Festigkeit.

Tabelle 3.

Kristall	$e \cdot \mathfrak{E} \cdot a_w$ in 10^{-2} Volt	Ionenradien [1] Kation	Ionenradien [1] Anion	Refraktion [2] $R_K + R_A$	Reststr. $h\nu$ in 10^{-2} Volt	$e \cdot \mathfrak{E} \cdot a_w / h\nu$
MgO	—	0,78	1,32	4,5	—	—
LiF	—	0,78	1,33	2,7	7,2 [3]	—
NaF	11,1	0,98	1,33	3,0	3,1 [4]	3,6
NaCl	8,5	0,98	1,81	9,5	2,4 [3]	3,5
KCl	6,5	1,33	1,81	11,2	1,9 [3]	3,3
RbCl	4,9	1,49	1,81	12,6	1,7 [3]	3,0
NaBr	4,9	0,98	1,96	13,1	1,9 [4]	2,6
KBr	4,6	1,33	1,96	14,9	1,5 [3]	3,1
KJ	4,1	1,33	2,20	21,5	1,3 [3]	3,1
RbBr	3,6	1,49	1,96	16,3	1,15 [4]	3,05
RbJ	3,3	1,49	2,20	22,8	1,05	3,15

In den beiden letzten Spalten der Tabelle ist das Reststrahlenergiequant in Volt angegeben und das Verhältnis: Durchbruchsspannung pro Kante des Elementarwürfels/Reststrahlenergiequant. Nach § 1 war zu erwarten, daß die Durchbruchsfeldstärke mit der Debyeschen Maximalfrequenz bzw. der — beim Steinsalzgitter praktisch mit ihr zusammenfallenden — Reststrahlfrequenz gesetzmäßig zusammenhängt, da die Lage dieser Frequenzen mit den Beschleunigungsverlusten der Elektronen ursächlich verknüpft ist. Die letzte Spalte von Tabelle 3 zeigt, daß dies zu-

[1]) Ionenradien nach Goldschmidt.

[2]) Aus van Arkel u. de Boer, Chemische Bindung. S. 88 ff., Leipzig 1931.

[3]) Nach Landolt-Börnstein.

[4]) Nach einer unveröffentlichten Berechnung von Herrn Dr. Clusius (Genauigkeit $\sim 10\%$), dem ich für Angabe der Zahlenwerte auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

trifft: Etwa das Dreifache an Beschleunigungsenergie muß auf die Kantenlänge des Elementarwürfels entfallen, wenn der Durchschlag erfolgen soll. Man darf daher wohl folgendes Gesetz für die Durchbruchsfeldstärke $\mathfrak{E}_{max}$ eines Kristalls aufstellen:

$$\mathfrak{E}_{max} = \frac{h \cdot \nu_m}{e \cdot a_w} \cdot C. \tag{1}$$

Dabei bedeuten: ν_m die Debyesche Maximalfrequenz der Wärmeschwingungen, a_w die Länge der Elementarperiode des Gitters, e die Elementarladung, h die Plancksche Konstante.

In dem Faktor C stecken vorerst alle Resteinflüsse: Gestalt der Anregungsfunktion, Einwirkung ultraroter Eigenschwingungen usw., die für den einzelnen Gittertyp untersucht werden müssen und auch innerhalb eines Gittertypes C nicht als völlig konstant erscheinen lassen. Je größer ν_m, desto mehr Schwingungen liegen in gleichem Frequenzintervall an der Grenzfrequenz, desto höher sollte man also die Lage des Maximums der Anregungsfunktion über ν_m vermuten. Dementsprechend wächst im Steinsalztyp nach Tabelle 3 der Wert C vom RbJ zum NaF. Die absolute Größe von C scheint auch sehr plausibel; sie bedeutet, daß auf den Ionenabstand im Mittel das 1,6fache des ν_m-Schwingungsquantes als Feldenergie $e \cdot V$ entfallen muß. Die Formulierung (1) erlaubt, ganz allgemein die Durchbruchsfeldstärke für alle Kristalle zu fixieren, denn auch für Metallkristalle sollte eine Durchbruchsfeldstärke existieren, wenn man sie auch experimentell kaum erreichen wird. Qualitativ führt (1) zu der Aussage:

4. Die elektrische Festigkeit eines Kristalls steigt mit seiner Härte.

In einer folgenden Arbeit wird die Untersuchung auf eine Reihe anderer Gittertypen und auf amorphe Körper ausgedehnt werden. Dabei soll auch untersucht werden, ob nicht doch eine Temperaturabhängigkeit des elektrischen Durchschlags existiert. Man sollte erwarten, daß die Beschleunigungsverluste sinken, wenn die thermische Agitation des Gitters abnimmt. Andererseits tritt das überzählige Elektron bei tiefen Temperaturen in tiefere Niveaus des Kontinuums ein, entsprechend werden die Potentialschwellen größere Hindernisse für das Anlaufen. Es wäre möglich, daß der Temperatureinfluß auch in den „diffusen" Bahntypen von Tabelle 2 zum Ausdruck kommt.

Auf ein wohl *prinzipiell wichtiges Resultat* unserer Untersuchungen sei an dieser Stelle noch hingewiesen: *Die elektrischen Festigkeiten von Isolatoren sind viel höher als man bisher gewöhnlich annahm.* Sie wurden bisher nicht beobachtet, weil es nicht gelang, den Randeffekt auszuschalten.

Der Verfasser hat bei gewissen Materialien Festigkeiten bis zu 10^7 Volt/cm gefunden, also Werte, die man nur in Joffé schen dünnen Schichten für realisierbar hielt. Darüber wird später berichtet werden.

§ 9. Gleitfunkenorientierung auf Kristalloberflächen. Ist die in § 1 entwickelte Durchschlagstheorie richtig, so könnte man erwarten, daß auch für die Gleitfunkenbildung an Kristalloberflächen die Gesetze über primäre und sekundäre Vorzugsrichtungen Gültigkeit haben. Über solche Richtungsorientierung, die sich z. B. auch in der Ausbildung Lichtenbergscher Figuren auf Kristallen äußern sollte, ist bisher nichts bekannt. Es kann aber auch nach den bisherigen Methoden nichts beobachtet werden, weil sich die Sprüherscheinungen bei ihnen hauptsächlich über der Oberfläche im Außenmedium abspielen und entsprechend durch die entstehende

Fig. 11.

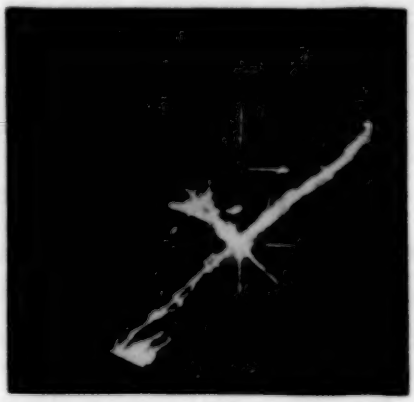


Fig. 12.

Raumladung alle Vorzugsrichtungen verwischen. Daher wurden Versuche unternommen, die entstehenden Gleitfunken durch ein elektrisch festes Außenmedium, z. B. Bienenwachs, gegen die Kristalloberfläche zu pressen, unter Verhinderung von Volumenionisation.

Fig. 11 und 12 zeigen, daß es tatsächlich gelingt, die Vorzugsrichtungen auch auf der Kristalloberfläche voll zum Ausdruck zu bringen und damit unsere Theorie von neuer Seite wertvoll zu stützen. Fig. 11 zeigt einen durch Bienenwachs angepreßten Gleitfunken auf der Würfelfläche eines Steinsalzkristalls: Der *Gleitweg* zieht, mehrfach geteilt und im rechten Winkel gebrochen, *nur in der Richtung der Flächendiagonale*; zur Orientierung sieht man am rechten Bildrand einen Sprung im Kristall in Richtung der Würfelkante. In Fig. 12 ist wunderschön zu sehen, wie im Zentrum des Bildes ein Durchschlag in den vier Flächendiagonalen nach unten zieht, drei davon sind feine Raumladungsfäden, die vierte ein starker Kanal, weil sie

den Hauptstrom führte. An den Durchstoßpunkten der Flächendiagonalen durch die Kathodenseite der Kristallplatte spaltet jede Bahn rechtwinklich auf in zwei Gleitfunkenbahnen, die *eindeutig nur in Richtung der Flächendiagonale weiterlaufen*. Der dicke weiße Riß auf der Kristalloberfläche läuft in Richtung der Würfelkante und dient zur Orientierung. Eine Arbeit, die an Hand dieser Methode das Studium der Lichtenbergschen Figuren wieder aufnimmt, ist im Gange.

Zur Erzielung solcher Durchschläge, wie Fig. 12, ist übrigens keine komplizierte Apparatur erforderlich. Wenn man an einem handelsüblichen Hochfrequenzapparat eine Grammophonnadel befestigt, den Kristall in einen Tropfen Öl auf ein Stück Blech legt, die Spitze aufsetzt und kurz einschaltet, erzielt man Durchschläge, an denen schon meist alles Wesentliche zu sehen ist. Natürlich ist wegen der unsicheren Spannungsdosierung nicht ohne weiteres zwischen primärer und sekundärer Vorzugsrichtung zu unterscheiden, vielmehr wird man dafür auf die im homogenen Felde arbeitende, quantitativ messende Methode angewiesen bleiben. Aber zu Orientierungszwecken und zur Materialbestimmung dürfte die Methode wertvoll sein.

Von der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und der Helmholtzgesellschaft wurde die Arbeit mit Apparaten unterstützt, von der Firma Carl Zeiss, Jena, durch leihweise Überlassung eines Stereomikroskops. Für diese Hilfe möchte der Verfasser seinen besonderen Dank aussprechen.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität, 9. Februar 1932.

Bemerkungen zur Theorie der positiven Säule in zweiatomigen Gasen.

Von **Ragnar Holm** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1932.)

Ein Beobachtungsmaterial über den Gradienten der positiven Säule in zweiatomigen Gasen wird korrigiert und mit Berechnungen nach Schottkys Theorie verglichen. Die theoretischen Ansätze scheinen weitgehend richtig zu sein. Aus der Schärfe der positiven Schichten unter gewissen Umständen wird auf negative Ionenbildung geschlossen, und deren Wahrscheinlichkeit wird berechnet.

§ 1. Einleitung. Eine exakte Theorie der positiven Säule kann gegenwärtig nicht aufgestellt werden, weil unsere Kenntnisse vieler mitspielenden Elementarvorgänge, wie z. B. der Bewegung und der Stoßwirkung von Elektronen und Ionen, immer noch sogar prinzipiell unzureichend sind. Jedoch kann es zweckmäßig sein, hin und wieder zu probieren, wie weit man mit den vorhandenen Kenntnissen kommt.

Im folgenden werden gewisse Gradientenmessungen an der positiven Säule, zu denen ich beigetragen habe, mit einer auf Schottkys Methode, den Gradienten zu berechnen, basierenden theoretischen Verwertung gewisser Angaben über elementare Vorgänge verglichen. Es ergibt sich eine so gute numerische Übereinstimmung, daß es wahrscheinlich wird, daß die theoretischen Ansätze schon weitgehend wahrheitsgetreu sind. Genauer dürfte man allerdings mit Edelgasen rechnen können. Herr Seeliger hat mir inzwischen mitgeteilt, daß er darüber in Bälde sowohl theoretische wie experimentelle Arbeiten veröffentlichen wird. Mein Interesse ist übrigens schon aus folgendem Grunde an die zweiatomigen Gase gebunden: Das in Frage kommende Beobachtungsmaterial über den Gradienten der positiven Säule stammt von Güntherschulze und mir. Eine passende Gelegenheit zu einem geplanten Vergleich dieser Beobachtungen ist jetzt geboten. Außerdem interessiert mich die negative Ionenbildung, d. h. das Kleben der Elektronen in den betreffenden Gasen. Dieses Kleben ist meines Erachtens zu wenig beachtet worden.

Es ist von vornherein klar, daß das Kleben für die Schichtung der Säule eine große Rolle spielen kann. Lau und Reichenheim[1]) haben

[1]) E. Lau u. O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **3**, 840, 1929.

kürzlich zeigen können, daß in H_1, wo keine negativen Ionen vorkommen, auch keine Schichten entstehen, während solche sich ausbilden, sobald H_2 zugeführt wird. Wir werden finden, daß das Kleben da für die Raumladungsbildung eine große Rolle spielen dürfte. Auch eine Schätzung der Klebewahrscheinlichkeit wird ausgeführt. Sie ist gut mit den Werten vereinbar, welche Compton und Langmuir in einer schönen Monographie[1]) nach Daten der *Loeb*schule zitieren.

Um die Wertschätzung der folgenden Auseinandersetzungen etwas weiter zu charakterisieren, möchte ich sie dem Sinne nach vergleichen mit verschiedenen Berechnungen über die Energiebilanz an der Kathode, welche auch von unzureichenden Beobachtungsdaten ausgingen und doch als wertvolle Orientierungen dastehen[2]).

Viele zu verwendende Formeln hole ich aus der zitierten Monographie von Compton und Langmuir.

§ 2. Messungen des Gradienten in der positiven Säule in H_2, N_2 *und Luft.* Es war auf Grund der Ähnlichkeitsgesetze zu vermuten, daß der Säulengradient eine Funktion von der freien Elektronenweglänge und von deren Verhältnis zum Rohrradius ist. Um nun die freie Weglänge zu bestimmen, ist es erforderlich, nicht nur den Druck, sondern auch die Temperatur des Gases in der Säule zu messen. Messungen, die hierfür eingerichtet waren, gibt es meines Wissens nur von Güntherschulze[3]) und von mir[4]). Ich werde zwischen beiden Beobachtungsreihen mitteln.

Beide Untersuchungen bestätigen die Ähnlichkeitsgesetze, soweit die Genauigkeit reicht, überhaupt bei H_2, und was N_2 anbelangt, innerhalb eines niedrigen Stromgebietes. Im folgenden wird mit den Ähnlichkeitsgesetzen gerechnet; wo sie bei N_2 nicht gelten, zeigt sich dies deutlich in Diagrammen, auf die wir Bezug nehmen.

Für die schließlich mit der Theorie verglichenen Messungen gilt die Ähnlichkeit. Das erlaubt eine Vereinfachung des Vergleichs, indem die Messungen auf eine einzige Rohrweite reduziert werden dürfen. Ich wähle die Rohrweite $2R = 2{,}8$ cm, weil meine Messungen schon auf diese reduziert vorliegen.

---

[1]) K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. of Mod. Phys. **2**, 123, 1930.

[2]) Vgl. z. B. K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1077, 1931; M. Wehrli, Helv. phys. Acta **1**, 247, 323, 1928, wo auch ältere Literatur angegeben wird.

[3]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **41**, 718, 1927; **42**, 763, 1927.

[4]) R. Holm, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **3**, Heft 1, S. 159, 1923; vgl. Phys. ZS. **25**, 497–535, 1924, § 18; **26**, 412, 1925, § 5.

Außerdem soll auf dieselbe Temperatur, 20° C, reduziert sein. Beide Verfasser haben zwar eine solche Reduktion vorgenommen, dabei habe ich die Temperaturen in N_2 bei großem Strom wahrscheinlich zu niedrig eingeschätzt[1]), während Güntherschulze ein anderer Fehler unterlaufen ist, der durch eine Korrektion leicht rückgängig gemacht wird.

Güntherschulze hat nämlich angenommen, daß die Elektronen so von Molekülen attrahiert werden, daß ihre freie Weglänge im selben Maße wie die der Moleküle nach Sutherlands Formel gekürzt wird, und er folgert: Wenn bei der Säulentemperatur $T°$ K der Druck p gemessen worden ist, so bedeutet p_0 (Güntherschulze nennt es $1/l$) den zur selben freien Elektronenweglänge gehörigen Druck bei 293° K, ich nenne ihn kurz den reduzierten Druck, wenn

$$p_0 = p \cdot \frac{293}{T} \cdot \frac{1 + \frac{C}{T}}{1 + \frac{C}{293}}, \tag{1}$$

wo $T°$ K die Gastemperatur und C die Sutherlandkonstante ist, welche für Luft und Stickstoff 118 und für Wasserstoff 79 beträgt.

Es ist zwar theoretisch wahrscheinlich, daß die Elektronen die Moleküle so influieren, daß ablenkende, die freie Weglänge kürzende Kräfte zustande kommen. Aber dieselbe Konstante C wie für die Moleküle ist nicht zu erwarten, und die maßgebende Temperatur würde nicht das obige T des Gases, sondern die Temperatur der Elektronen sein. Der betreffende Effekt dürfte bei den Wirkungsquerschnittsmessungen der Ramsauerschule automatisch berücksichtigt werden. Bei großer Elektronengeschwindigkeit wird die Ablenkung vernachlässigbar. Demgemäß berechnet sich auch, wie mir Herr Ramsauer mitgeteilt hat[2]), die freie Weglänge l ziemlich schneller Elektronen richtig, d. h. in Übereinstimmung mit den Messungen als

$$l = 4\sqrt{2} \cdot L\left(1 + \frac{C}{273}\right),$$

wo L die mit Sutherlandkorrektion berechnete Weglänge des Gases bei 0° bedeutet[3]). Der Faktor in der Klammer hebt die Sutherlandkorrektion

---

[1]) Dieser Fehler stört hier nicht, weil nur die zu kleinem Strom gehörigen Messungen verwendet werden.

[2]) Die von R. Kollath, Phys. ZS. **3**, 985, 1930, reproduzierten Kurven sind bei recht kleiner Spannung abgeschnitten. Sie sinken in der Fortsetzung auf den erwähnten theoretischen Wert.

[3]) Vgl. Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 1923, S. 119.

auf. Mit Hilfe eines so angebrachten Faktors müssen die von Güntherschulze berechneten freien Weglängen vergrößert werden[1]). Das kommt darauf hinaus, den Bruch $\frac{1+\frac{C}{T}}{1+\frac{C}{293}}$ der Formel (1) bei der Temperaturkorrektion der Messungen wegzulassen. Ich habe demgemäß die Angaben von Güntherschulze korrigiert.

Tabelle 1. Stickstoff. $R = 1{,}5$ cm.

Gemessen			p_0	Reduziert	
$\mathfrak{E}$	T	p		$\mathfrak{E}$	p
35,7	373	2,041	1,604	38,2	1,72
30,2	363	1,592	1,24	32,4	1,33
23,8	348	0,972	0,819	25,5	0,876
19,7	339	0,744	0,643	21,1	0,69
16,4	330	0,519	0,461	17,55	0,494

Außerdem habe ich, wie gesagt, mit Hilfe der Ähnlichkeitsgesetze die Messungen auf den Rohrradius von 1,4 cm reduziert. Das geschieht, indem der Druck p_0 und die Feldstärke $\mathfrak{E}$ mit $R/1{,}4$ multipliziert werden. Wie die Korrektion und die Reduktion wirken, zeigt die Tabelle 1, welche von einem Teil einer Tabelle[2]) von Güntherschulze stammt.

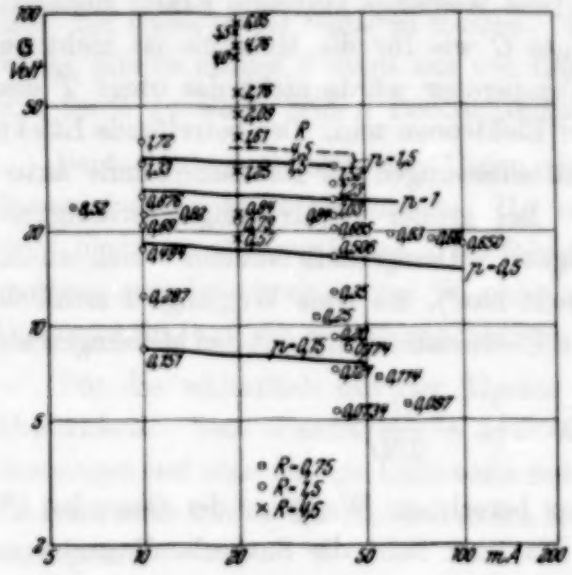


Fig. 1. Spannungsgradient der positiven Säule in N_2, reduziert auf 20° C und Rohrdurchmesser 14 cm, nach Messungen von Güntherschulze.

Das gesamte von Güntherschulze angegebene Material über den Säulengradienten in N_2 ist in Fig. 1 eingetragen worden. Dieses ist von derselben Art wie das Diagramm (4b) in meiner erwähnten Abhandlung. Es muß bei Benutzung mit diesem verglichen werden. Wegen

[1]) Ich habe schon in der Phys. ZS. **26**, 413, 1925 auf eine Korrektion in diesem Sinne aufmerksam gemacht.

[2]) Güntherschulzes Tabelle 1, ZS. f. Phys. **41**, 724, 1927.

der näheren Beschreibung kann ich darum auf meine Abhandlung verweisen[1]). In meinem Diagramm zeigen sich Abweichungen von der Ähnlichkeit bei größeren Strömen als etwa 10 mA, indem Kurven, die von einem weiteren Rohre stammen, höher als die zu einem engeren gehörigen liegen, anstatt zusammenzufallen, wie es die Ähnlichkeit verlangen müßte. Güntherschulzes Material ist nicht vollständig genug, um diese Art Abweichung prüfen zu lassen. Allerdings scheint es, daß er mit einem 9 cm weiten Rohr einen größeren, auf $R = 1{,}4$ reduzierten Gradienten, als in einem 3 cm weiten Rohre beobachtet hat, und zwar etwa in dem Maße größer, wie nach meinen Beobachtungen zu vermuten wäre.

Güntherschulze und ich scheinen Gas von ungefähr demselben Reinheitsgrad gehabt zu haben. Messungen von G. Gehlhoff[2]), der sein Gas mit den äußersten Mitteln gereinigt hatte, weichen von den unsrigen stark ab, und zwar zeigt sich sein Gas den Edelgasen ähnlicher, indem die Abhängigkeit des Gradienten vom Druck kleiner ist. Bei kleinem Strom stimmen meine und Güntherschulzes Messungen besser als bei großem Strom, darum ziehe ich weiterhin nur die Messungen bei kleinem Strom in Betracht. In H_2 haben wir beide durchweg ungefähr dasselbe gemessen, nur sind meine Messungen bedeutend ausführlicher.

Güntherschulzes Angaben über seine Messungen an *Luft* sind nicht so ausführlich, daß ich sie vollständig nach Art der Tabelle 1 behandeln kann. Ich habe da mit einer mittleren Temperatur $T = 400^0$ K gerechnet.

Die für das Folgende wichtigsten Vergleichsdaten für H_2 und N_2 sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Der Gradient $\mathfrak{E}$ und der Druck p sind so, wie oben beschrieben, auf 20^0 C und $R = 1{,}4$ cm reduziert.

Aus den Ähnlichkeitsgesetzen[3]) folgt: Wenn $\mathfrak{E}$ proportional zu p^m ist, so ist es auch proportional zu R^{m-1}. Diese Gesetze werden von den zitierten $\mathfrak{E}$-Messungen weitgehend bestätigt. Gemäß der Tabelle 2 gilt also, soweit die Ähnlichkeit besteht:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= \mathfrak{E}_0 \cdot \frac{p^m}{R^{m-1}}, \\ \text{wo für } H_2 \text{ bzw. } N_2 \qquad \mathfrak{E}_0 &= 18{,}3 \quad \text{bzw.} \quad 32 \\ m &= 0{,}56 \quad ,, \quad 0{,}65 \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

ist.

[1]) Wenn man in meiner erwähnten Abhandlung weiter liest, so kommt man zu Berechnungen des Weglängegradienten, welche unrichtig sind. Richtige Werte erhält man nur auf Grund der Ramsauerschen Messungen; vgl. Phys. ZS. **26**, 413, 1925.

[2]) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 351, 1919.

[3]) Siehe A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **41**, 730, 1927.

Tabelle 2. Gradient $\mathfrak{E}$.

$\mathfrak{E}$-Werte in Volt/cm. Wasserstoff. $R = 1{,}4$ cm, etwa 30 mA.

$p =$	0,1	0,25	1 mm Hg
Nach Güntherschulze	4	6,6	16
„ Holm	5	8	15
Mittel	4,5	7,3	15,5
$15{,}5 \cdot p^{0{,}56}$	4,4	7,1	15,5

$\mathfrak{E}$-Werte in Volt/cm. Stickstoff. $R = 1{,}4$ cm, etwa 10 mA.

$p =$	0,25	0,5	1 mm Hg
Nach Güntherschulze	11,5	18	28
„ Holm	9,5	16,5	27
Mittel	10,5	17,3	27,5
$28 \cdot p^{0{,}65}$	11,4	17	28

Güntherschulze hat selbst für alle drei Gase, H_2, N_2 und Luft, das betreffende Gesetz mit etwas anderen Exponenten angegeben, nämlich:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cdot \frac{p^{2/3}}{R^{1/3}}. \tag{3}$$

Wenn wir dieses Gesetz behalten, den Sutherlandfaktor aber wegkorrigiert denken, so würde in Luft:

$$\mathfrak{E}_0 = 30 \tag{4}$$

sein.

Nach diesen Angaben dürfte wohl die Behauptung gestattet sein: Der Gradient $\mathfrak{E}$ in den Gasen H_2, N_2 und Luft von einem mäßigen, aber offenbar meistens reproduzierten Reinheitsgrad läßt sich ausdrücken durch:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cdot \frac{p^m}{R^{1-m}}, \tag{5}$$

wo m irgendwo zwischen den Grenzen 0,56 und 0,67 liegt.

Die erwähnten Messungen von Gehlhoff in äußerst reinem N_2 ergeben einen Exponenten m von ungefähr 0,14.

Bemerkung: Die Abhängigkeit des Gradienten $\mathfrak{E}$ vom Strom ist klein. Wenn der Strom über 10 mA hinauswächst, wo der Gradient gleich $\mathfrak{E}_1$ sein mag, so geben die korrigierten Messungen von Güntherschulze an N_2 [siehe Diagramm (1)] und meine Messungen an H_2 übereinstimmend mit J in mA etwa:

$$\frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{E}_1} = \left(\frac{10}{J}\right)^{0{,}07} \tag{6}$$

Einige andere Resultate aus meiner erwähnten Abhandlung werden unten direkt verwertet. Sie brauchen vorher nicht neu zurechtgelegt zu werden.

§ 3. Die Schottkysche Methode zur Berechnung des Gradienten in der positiven Säule nebst einer Erweiterung derselben. Wir kommen jetzt zu der ersten theoretischen Frage, die im Titel dieses Paragraphen angegeben ist. Schottky[1]) geht von der folgenden Voraussetzung aus: Der Gradient stellt sich für die Ionisation passend ein, so daß die Ionisation gerade den seitlichen Elektronenverlust kompensieren kann. Dieser seitliche Verlust beruht auf einem sogenannten ambipolaren Strom, d. h. eigentlich zwei Strömen, einem positiven Ionenstrom und einem negativen Elektronenstrom, beide gleichgerichtet nach der Wand und beide gleich groß. An der Wand verzehren sie sich gegenseitig durch Wiedervereinigung. Der Elektronenstrom ist ein durch die höhere Elektronendichte im Inneren bedingter Diffusionsstrom gegen einen seitlichen Spannungsgradienten, der wiederum im wesentlichen den positiven Strom heranzieht.

Es ist gar nicht von vornherein klar, daß die Gleichmäßigkeit in der Säule so vollständig, wie von Schottky vorausgesetzt wird. Es zeigt sich nämlich nachträglich aus den Formeln, daß der seitlich abfließende Strom außerordentlich klein ist. So würde z. B. aus einer 30 cm langen Säule mit 2 cm Durchmesser nur der 40. Teil des Hauptstromes seitlich abfließen. Schon hiergegen winzige Verluste müssen für die Säule so empfindlich sein, daß diese sich dagegen quantitativ durch Einregulieren des Gradienten schützt. Einwandfreie experimentelle Belege für eine so hohe Gleichmäßigkeit fehlen noch. Ohne diese Bemerkung zu vergessen, wollen wir nun immerhin weiter die Schottkysche Methode benutzen.

Wir werden die Berechnung des Säulengradienten für Luft, N_2 und H_2 quantitativ durchführen. Schottky selbst hat bisher keinen Fall quantitativ durchgeführt, weil er angeblich auf Wandstrommessungen gewartet hat. Einige Schätzungen auf Grund seiner Formeln sind sogar so ausgeführt worden, als ob derjenige Bruchteil der Stromarbeit, welcher für die Ionisation ausgenutzt wird, vom Druck unabhängig wäre, was sicherlich einen großen Fehler bedeutet. Gesprächsweise habe ich allerdings von Herrn Schottky erfahren, daß er auch genauere Ansätze sich überlegt, aber nicht veröffentlicht hat.

Ich setze mir nun zunächst das Ziel nachzuprüfen, ob die quantitativen Daten, die jetzt zur Verfügung stehen, was Luft, H_2 und N_2 anbelangt,

[1]) W. Schottky, Phys. ZS. **25**. 637, 1924.

mit der Schottkyschen Theorie verbunden zu einer Übereinstimmung mit dem Gesetz (5) führen. Luft wird auch mitgewählt, weil die Townsendsche Größe α für Luft besonders gut bestimmt worden ist.

Schottky hat die direkte Wiedervereinigung vernachlässigt, sicher mit Recht. Von vornherein möglich ist aber, daß ein anderer Verlust in den betreffenden Gasen zu berücksichtigen ist, nämlich wenn Elektronen in der Weise dem eigentlichen Strom verlorengehen, daß sie zuerst an Molekülen kleben, d. h. zu negativen Ionen werden, und dann mit positiven Ionen in der Säule rekombiniert werden. Wie lange es da dauert, bis diese Rekombination stattfindet, ist für den Stromvorgang ziemlich gleichgültig, denn schon ein verhältnismäßig geringer Bruchteil der anwesenden positiven Ionen genügt, um die Raumladewirkung der langsamen negativen Ionen zu kompensieren. Bei der seitlichen Diffusion spielen die negativen Ionen keine Rolle. Die Elektronen sind demnach für den Strom praktisch verloren, sobald sie kleben. Wir dürfen also die klebenden Elektronen direkt als Verlust buchen, und pro Kubikzentimeter und Sekunde kann die verlorene Anzahl Elektronen geschrieben werden:

$$\beta n N, \tag{7}$$

wo N die Anzahl neutraler Moleküle, n die Anzahl der Elektronen pro Kubikzentimeter und β einen gewissen, vom Gas, dessen Temperatur und vor allen Dingen von der mittleren Elektronengeschwindigkeit abhängigen Koeffizienten bedeutet.

Es ist sehr vorteilhaft, mit dieser Größe (7) zu rechnen, weil sie proportional zu n ist. Der Vorteil liegt darin, daß die einfache Besselsche Form der Differentialgleichung, zu der Schottky kommt, durch Berücksichtigung dieser Größe nicht gestört wird, sondern nur die folgende Veränderung erfährt: Statt der Größe $a \cdot n$ bei Schottky, welche die pro Kubikzentimeter und Sekunde durch Ionenstoß neu erzeugte Elektronenanzahl mißt, tritt jetzt auf: diese Anzahl vermindert um die Zahl der klebenden Elektronen, d. h. $a \cdot n - \beta \cdot n \cdot N$, oder $n(a - \beta N)$, wo der Ausdruck in der Klammer für eine gewisse Säule und demnach auch für die zugehörige Schottkysche Differentialgleichung als eine Konstante betrachtet werden kann. Mit Berücksichtigung der Randbedingung, daß die Elektronenmenge am Rande der Säule vernachlässigbar klein gegen die Menge in der Mitte der Säule sein muß, kommt Schottky zu folgender Schlußformel:

$$a = \left(\frac{2{,}4}{R}\right)^2 \cdot D, \tag{8}$$

wo $$a = \varkappa \cdot \frac{k^-}{E_i} \cdot \mathfrak{E}^2, \qquad D = k^+ \cdot V^- \text{ (annähernd)},$$

$\varkappa$, der „Ausbeutefaktor", den für die Ionisation verwendeten Bruchteil der Stromarbeit, k^- und k^+ die Beweglichkeiten der Elektronen bzw. der positiven Ionen, V^- die mittlere Voltgeschwindigkeit der Elektronen (Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung vorausgesetzt) und E_i die Ionisationsspannung des Gases bedeuten.

Berücksichtigen wir nun β, so verändert sich diese Gleichung (8) einfach in:

$$a = \left(\frac{2{,}4}{R}\right)^2 \cdot D + \beta N,$$

oder eingesetzt:

$$\varkappa \cdot \frac{k^-}{E_i} \cdot \mathfrak{E}^2 = \left(\frac{2{,}4}{R}\right)^2 \cdot k^+ V^- + \beta N. \tag{9}$$

Die hier eingehenden Größen sind Funktionen von der Gasdichte und vom Gradienten selber, und die Gleichung ergibt somit eine Beziehung zwischen dem Gradienten $\mathfrak{E}$, der Anzahl N der Moleküle pro Kubikzentimeter und dem Radius R. Die beabsichtigte Prüfung besteht nun darin, daß wir für die eingehenden Größen theoretische oder gemessene Werte einsetzen und schließlich $\mathfrak{E}$ als Funktion von N und R in einer Form erhalten, die wir mit der Formel (5) vergleichen.

§ 4. Bestimmung von $\varkappa$. Wir werden $\varkappa$ aus der Townsendschen Ionisierungszahl α berechnen. Dieses α bedeutet die mittlere Anzahl Ionisierungen seitens eines freien Elektrons pro Zentimeter Weg in der Stromrichtung, wenn der Elektronenstrom durch das Gas vom Gradienten $\mathfrak{E}$ getrieben wird. α/p ist eine Funktion vom Weglängegradienten $g = \mathfrak{E} \cdot l$, wo l die freie Weglänge eines Elektrons bedeutet.

Die Beziehung zwischen $\varkappa$ und α ergibt sich so: Wenn m Elektronen vom Gradienten $\mathfrak{E}$ durch einen Säulenquerschnitt getrieben werden, so ist die geleistete Stromarbeit pro Zentimeter Weg $me\mathfrak{E}$, wo e die Elektronenladung bedeutet. Jedes Elektron ionisiert pro Zentimeter α-mal, so daß die gesamte Ionisierungsarbeit auf demselben Wege $m\alpha E_i e$ wird. Der für die Ionisation verwendete Bruchteil der Stromenergie ist also:

$$\varkappa = \frac{m\alpha E_i e}{m\mathfrak{E}e} = \frac{\alpha E_i}{\mathfrak{E}}. \tag{10}$$

Die Größe α selbst wurde von Townsend u. a. für verschiedene Gase empirisch bestimmt. Die besten, für das Folgende wohl ausreichenden α-Bestimmungen gelten für Luft. Um auch für die uns interessierenden Gase Wasserstoff und Stickstoff α-Werte im betreffenden $\mathfrak{E}$-Gebiet zu

erhalten, müssen Extrapolationen aus den Messungen vorgenommen werden. Hierfür wurde eine mathematische Überlegung herangezogen. Unter dem Einfluß des Gradienten $\mathfrak{E}$ mögen die Elektronen ihre Voltgeschwindigkeiten V nach einem Verteilungsgesetz ordnen, das durch $f(V)\,dV$ ausgedrückt wird. Wenn nun weiter die wahrscheinliche Anzahl von Ionisationen in dem betreffenden Strom pro Zentimeter Weg seitens eines Elektrons $W(V)$ ist, so muß sein:

$$\alpha(\mathfrak{E}) = \int_{E_i}^{\infty} W(V) \cdot f(V)\,dV,$$

wo E_i die Ionisationsspannung bedeutet.

Nun ist in der Säule (und so war es wohl auch bei den α-Bestimmungen) die Geschwindigkeitsverteilung wesentlich maxwellisch. $W(V)$ ist, für V wenig größer als E_i, dieselbe Funktion $C(V - E_i)$[1]), nur mit variierendem C, für verschiedene Gase. E_i ist für alle drei Gase etwa dasselbe[2]). Außerdem dürfte es sich im folgenden um etwa dieselbe Elektronentemperatur in den verschiedenen Gasen handeln, die gerade ausreicht, um ein sehr kleines α zu bewirken. Man darf darum wohl so schließen: Bei diesen kleinen α-Werten verläuft α als Funktion von $\mathfrak{E}$ annähernd ähnlich in den betreffenden Gasen. Nur der Koeffizient C verlangt verschiedene Steigung, die durch Anpassung an die bei größerem $\mathfrak{E}$ gemessenen Werte ziemlich richtig angesetzt werden kann. Als normgebend für den Verlauf von α (nahe $\alpha = 0$) nehmen wir Luft, weil für Luft Messungen in dem bezüglichen niedrigen α-Gebiet vorliegen.

Die Tabelle 3 vergleicht gemessene und berechnete α/p-Werte. Was Luft anbelangt, so wird mit der Formel $\frac{\alpha}{p} = C \cdot \left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right)^{4,5}$ eine bessere Anpassung erzielt als mit $\alpha/p = C_1 \cdot (\mathfrak{E}/p)^4$, obwohl die Differenz nicht weit außerhalb der Fehlergrenzen reichen dürfte. Man darf wohl behaupten, daß der Exponent 4,5 nicht genauer als auf etwa $\pm 0{,}3$ richtig ist. Für N_2 und H_2 wurde auch laut des eben auseinandergesetzten Prinzips mit der Formel $\frac{\alpha}{p} = C \cdot \left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right)^{4,5}$ gerechnet, und zwar mit anderen Konstanten C als für Luft.

---

[1]) K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. Mod. Phys. **2**, 127, 1930.

[2]) Hier kommt wohl wesentlich nur die Ionisationsspannung des Moleküls in Frage, und zwar dürften die folgenden im Handbuch der Physik, Bd. XIV, S. 42, angegebenen Spannungen maßgebend sein, nämlich für:

	N_2	O_2	H_2
$E_i =$	16,3	15,5	16,1 Volt

d. h. überhaupt etwa $E_i = 16$ Volt.

Tabelle 3. $\frac{\alpha}{p}$ *als Funktion von* $\frac{\mathfrak{E}}{p}$.

		Luft	N_2	Luft	Luft	H_2
	$\frac{\mathfrak{E}}{p} =$	40	43,75	50	60	100
Luft	$\frac{\alpha}{p}$ nach Townsend[1]) $=$	0,019	—	0,055	0,11	—
	$\frac{\alpha}{p}$ „ Wheatley[1]) $=$	—	—	—	0,118	—
	$\frac{\alpha}{p} = 1{,}17 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right)^{4,5} =$	0,019	—	0,051	0,118	—
	$\frac{\alpha}{p} = 8{,}7 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right)^{4} =$	0,022	—	0,054	0,112	—
N_2	$\frac{\alpha}{p}$ nach Hurst[2]) $=$	—	0,0205	—	—	—
	$\frac{\alpha}{p} = 8{,}5 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right)^{4,5} =$	—	0,0205	—	—	—
H_2	$\frac{\alpha}{p}$[3]) $=$	—	—	—	—	1,36
	$\frac{\alpha}{p} = 1{,}36 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right)^{4,5} =$	—	—	—	—	1,36

Auf Grund dieser Tabelle und der Formel (10) bestimmt sich nun $\varkappa$ zu:

$$\varkappa = C \cdot E_i \left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right)^{3,5}, \tag{11}$$

wo für

	Luft	N_2	H_2
$10^9 \cdot C =$	1,17	0,85	1,36

ist.

§ 5. Formeln für V^-, k^+ und k^-. Ganz einwandfreie Formeln für diese Größen dürften nicht existieren[4]). Bei vielen Berechnungen haben sich immerhin gewisse Formeln gut bewährt, die Compton und Langmuir[5]) zitieren und die ich hier verwenden werde. Ich vernachlässige die Elektronenmassen neben derjenigen der Moleküle und die Molekülenergie neben derjenigen der Elektronen und Ionen. Der Weglängegradient $l\mathfrak{E}$ heiße,

[1]) Siehe W. Schumann, El. Durchschlagsfeldstärke von Gasen. S. 123. Berlin 1923.
[2]) H. E. Hurst, Phil. Mag. **11**, 535, 1906.
[3]) W. Schumann, l. c.
[4]) Vgl. G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925.
[5]) K. T. Compton u. I. Langmuir, l. c., S. 220 u. 221.

wie oben, g. Dann gibt die Compton-Langmuirsche Formel mit meinen Bezeichnungen:

$$V^- = 0{,}614 \frac{g}{\sqrt{\vartheta}}, \tag{12}$$

wo

$$\vartheta = \frac{2m}{M} \tag{13}$$

ist, wenn m und M die Masse des Elektrons bzw. des Moleküls bedeuten. ϑ ist derjenige Bruchteil der kinetischen Elektronenenergie, welcher bei rein elastischen Stößen an den Molekülen im Mittel verlorengeht[1]). Nun scheinen allerdings die Elektronen in den erwähnten zweiatomigen Gasen auf ihrem Wege mehr Energie zu verlieren, als elastisch berechnet wird. Wie dieser Verlust zustande kommt, ist wohl noch nicht ganz klargestellt. Harries[2]) rechnet mit der Anregung von Kernschwingungsquanten, Reichenheim auch mit Rotationsanregung[3]), und nach Zeleny[4]) wäre es wohl erlaubt, auch ein oft wiederholtes, kurzzeitiges Kleben der Elektronen an Molekülen vorauszusetzen. Wie das nun sein mag, so dürfte man nach dem Vorbild von Hertz die bezüglichen Energieverluste annähernd richtig berücksichtigen, indem man in (12) ein passendes größeres ϑ einsetzt. Wir kommen darauf zurück.

Für die Größe k^- verwenden wir die Compton-Langmuirsche Formel (116), wo die Energie Ω des Moleküls vernachlässigt wird. Die Formel nimmt mit meiner Bezeichnung die folgende Gestalt an:

$$k^- = 3{,}52 \cdot 10^7 \cdot \frac{l}{\sqrt{g}} \cdot \sqrt[4]{\vartheta}, \tag{14}$$

wo ϑ zunächst die Bedeutung (13) hat. Ein größeres, nicht nur elastisches ϑ darf nach Hertz auch in (14) substituiert werden..

Nun gilt es, einen brauchbaren Ansatz für ϑ zu machen. Das ist leider ein besonders schwacher Punkt dieser ganzen Berechnung[5]). Aus den oben erwähnten Messungen von Harries errechnet sich für ziemlich reines N_2 ein $\vartheta = 0{,}0005$. Townsend[6]) hat in vermutlich nicht so reinem N_2 $\vartheta = 0{,}05$ gefunden. Ich vermute, daß der letzte Wert am besten den hier in Frage kommenden Gradientenmessungen entspricht. Sehr wichtig ist der folgende Befund. Townsend[6]) fand in H_2 eine Größe ϑ, welche stark

[1]) G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 268, 1917.
[2]) W. Harries, ZS. f. Phys. **42**, 26, 1927.
[3]) O. Reichenheim, gesprächsweise geäußerte Hypothese.
[4]) J. Zeleny, Phys. Rev. **38**, 969, 1931.
[5]) Vgl. § 7.
[6]) J. S. Townsend, Phil. Mag. **45**, 444, 1923.

mit der mittleren Elektronengeschwindigkeit zunahm: $\vartheta = 0{,}0045$ für 1 Volt-Strahlen und $\vartheta = 0{,}025$ für 4 Volt-Strahlen. Seeliger und Hirchert[1]) haben ähnliche Beobachtungen in Edelgasen gemacht, was sich in ihrer Fig. 15 so ausdrückt, daß die mittlere Voltgeschwindigkeit der Elektronen bedeutend langsamer als proportional der ersten Potenz mit $\mathfrak{E}/p$ zunimmt. In A finden Seeliger und Hirchert bei für die positive Säule passenden Gradienten eine Voltgeschwindigkeit von etwa 2,6 Volt. Das ist etwa dieselbe Größe, die man aller Wahrscheinlichkeit nach für die Säule in Luft, N_2 und H_2 erwarten muß. Diese Daten passen annähernd mit dem folgenden Ansatz für diese Gase zusammen:

$$\vartheta = 2 \cdot 10^{-3} \cdot (V^-)^2. \tag{15}$$

Durch Substitution in (12) ergibt sich:

$$(V^-)^2 = 13{,}8\, g. \tag{16}$$

Diese Gleichung (16) gibt V^- von der erwarteten Größe und etwa so von g abhängig, wie Seeliger und Hirchert allerdings in Edelgas gemessen haben. g ist nämlich bei hier in Frage kommenden Fällen etwa $= 0{,}5$, so daß aus (16) folgt: $V^- = 2{,}6$, und der Ansatz (15) gibt dann ϑ von der gemessenen Größenordnung. Die Unterschiede zwischen Messung und Ansatz dürften hier durchaus auf das Konto der Meßfehler bzw. der Verschiedenheit der Gasfüllungen gesetzt werden können.

Jetzt fehlt noch die Formel für k^+. Ich verwende dafür die Compton-Langmuirsche Formel (117), worin wieder die Molekülenergie Ω vernachlässigt wird. Diese Vernachlässigung bedeutet hier einen Fehler von weniger als 15%. Die betreffende Formel lautet also:

$$k^+ = \frac{0{,}921\, e\, \lambda}{\sqrt{2\, e\, m_i}} \cdot \frac{\sqrt[4]{1{,}33}}{\sqrt{\lambda\, \mathfrak{E}}},$$

wo $\lambda = L\sqrt{2}$ die freie Weglänge des Ions und m_i die gleich angenommene Masse des Ions und des Moleküls bedeuten. Setzt man annähernd $l = 4\sqrt{2}\, L$, so wird $l/\lambda = 4$. Berücksichtigt man dies, und bezeichnet man mit M das Molekulargewicht des Gases, so läßt sich k^+ auch folgendermaßen ausdrücken:

$$k^+ = k^- \cdot \frac{1}{86\sqrt{M}\ \sqrt[4]{2\,\vartheta}}, \tag{17}$$

womit im folgenden gerechnet wird.

---

[1]) R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931.

§ 6. Quantitative Berechnung des Gradienten in Luft, N_2 und H_2. Aus den Gleichungen (11), (14), (16) und (17) substituieren wir nun in Gleichung (9). Außerdem verkürzen wir mit k^- und schreiben $l = l_0/p$. Zunächst entsteht:

$$C \cdot \frac{\mathfrak{E}^{5,5}}{p^{3,5}} = \left(\frac{2,4}{R}\right)^2 \frac{\sqrt[4]{13,8\left(\mathfrak{E} \cdot \frac{l_0}{p}\right)}}{86 \cdot \sqrt{M} \cdot \sqrt[4]{4 \cdot 10^{-3}}} + \frac{\beta N}{k^-}$$

und durch weitere Berücksichtigung von (15) und (16)

$$\frac{\mathfrak{E}^{5,25}}{p^{3,25}} = 0,52 \frac{\sqrt[4]{l_0}}{C \cdot \sqrt{M} \cdot R^2} + B, \tag{18}$$

wo

$$B = \frac{\beta N}{k^-}\left(\frac{p}{\mathfrak{E}}\right)^{1/4} = 6,5 \cdot 10^{-8} \cdot p \cdot l_0^{-3/4} \cdot \frac{\beta N}{C} \tag{19}$$

ist.

Zunächst sei angenommen, daß β so klein ist, daß in (18) B vernachlässigt werden kann. Dann berechnet sich mit Hilfe von (18) die Formel (21), wenn angesetzt wird:

$$l_0 = 0,02 \text{ cm}. \tag{20}$$

Das ist ein Wert, der sich etwa für $V^- = 3$ Volt nach von Kollath[1]) veröffentlichten Kurven aus der Ramsauerschule berechnen läßt. Bei Benutzung der C-Werte (11) erhält man nun aus (18):

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \frac{p^{0,62}}{R^{0,38}},$$

wo für

	Luft	N_2	H_2
$\mathfrak{E}_0$ =	27	29	33

(21)

ist.

Dieses Resultat ist mit der Gleichung (5) zu vergleichen. Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung liegt durchaus innerhalb der engsten wahrscheinlichen Fehlergrenzen. Theoretisch bekamen wir nämlich $m = 0,62$, während die direkten Gradientbestimmungen m zwischen 0,56 und 0,67 fixiert hatten. Dazu kommt die Unsicherheit des Exponenten q von $\frac{\mathfrak{E}}{p}$ in der für die Tabelle 1 verwendeten Formel $\frac{\alpha}{p} = C \cdot \left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right)^q$, welche laut einer Bemerkung vor dieser Tabelle nur auf 0,3 genau sicher ist. $\mathfrak{E}_0$ hat in (21) durchaus die richtige Größenordnung.

[1]) R. Kollath, Phys. ZS. **31**, 1002, 1930.

Wir haben die zahlenmäßige Rechnung ohne β durchgeführt. Die Fehlergrenzen sind offenbar weit genug, um ein endliches β zu ermöglichen, aber die Genauigkeit reicht nicht aus, um über β mehr auszusagen, als daß es das zweite Glied in der Gleichung (18) nicht größer als den vierten Teil vom ersten Glied machen darf, weil sonst p einen größeren Koeffizienten als 0,67 erhält[1]). Dadurch ergibt sich unter der Voraussetzung von $p = 1$ und $R = 1$ für Luft und N_2 (annähernd auch für H_2) etwa:

$$\beta N \text{ gleich rund } 10^4. \tag{22}$$

Dem entsprechen etwa $5 \cdot 10^5$ Stöße[2]) eines Elektrons von ungefähr 3 Volt Geschwindigkeit [so wie man aus (16) für die Elektronen der Säule berechnet], bis es klebt. In der Tabelle 12 der erwähnten Monographie von Compton und Langmuir[3]) wird für Luft angegeben $2 \cdot 10^5$ Stöße, bis Haften auftritt. Das Resultat bezüglich des Klebens läßt sich auch so ausdrücken: Ich berechne hier eine *obere* Grenze der Klebewahrscheinlichkeit von $(5 \cdot 10^5)^{-1} = 2 \cdot 10^{-6}$, während Compton und Langmuir die betreffende Wahrscheinlichkeit direkter zu $5 \cdot 10^{-6}$ angeben. Die beiden Angaben differieren wenig. Allerdings ist vermutlich die wirkliche Klebewahrscheinlichkeit in der Säule niedriger als die zitierte $5 \cdot 10^{-6}$ und wohl auch niedriger als die obere Grenze $2 \cdot 10^{-6}$, und zwar weil die Elektronen in der Säule geschwinder sind als diejenigen, für die der Wert $5 \cdot 10^{-6}$ gefunden wurde.

Das Resultat der Paragraphen 3 bis 6 kann so zusammengefaßt werden: Die Schottkysche Art, den Gradienten in der positiven Säule zu berechnen, wurde an Hand des vorhandenen Tatsachenmaterials bezüglich

---

[1]) Die Berechnung geschieht folgendermaßen: Das Verhältnis des zweiten zum ersten Glied der rechten Seite von (18) sei $\varepsilon \cdot p$. Dann muß in der Umgebung von $p = 1$ gelten: $p^{0,62} \cdot (1 + \varepsilon p)^{\frac{1}{5,25}}$ darf höchstens so schnell mit p variieren wie $p^{0,67}$. Man deriviert diese beiden Ausdrücke logarithmisch bezüglich p und setzt die beiden Ableitungen gleich, wonach $p = 1$ gemacht wird. Die Begrenzung der Berechnung zu $p = 1$ ist deswegen berechtigt, weil die Beziehung (5) nur für Drucke von der Größenordnung $p = 1$ gültig sein dürfte.

[2]) Diese Größe berechnet sich für $R = 1$ und $p = 1$, d. h. $N = 3{,}5 \cdot 10^{16}$ leicht aus der Bedingung, daß auf der rechten Seite von (18) das zweite Glied $^1/_4$ so groß wie das erste ist. Nun bedeutet $1/\beta N$ sec diejenige Zeit, die ein Elektron frei läuft, bis es klebt. Elektronen mit etwa 3 Volt Geschwindigkeit und der Weglänge 0,02 cm stoßen nun überhaupt $5 \cdot 10^9$ mal in der Sekunde mit Molekülen zusammen. Also $1/\beta N \cdot 5 \cdot 10^9 \approx 5 \cdot 10^5$ Stöße erleidet ein Elektron nach dieser Schätzung, ehe es klebt.

[3]) K. T. Compton u. I. Langmuir, l. c., S. 193

Luft, N_2 und H_2 geprüft. Die Prüfung ergab eine, angesichts der Mängel unserer Kenntnisse (auf die an einigen Stellen aufmerksam gemacht wurde), überraschende Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung. Die Kontrolle ist allerdings nicht so scharf, daß über die Existenz eines Klebens der Elektronen mit Sicherheit entschieden werden konnte, aber eine obere Grenze für die Wahrscheinlichkeit dieses Klebens konnte angegeben werden. Diese obere Grenze liegt etwa da, wo man nach gewissen anderen Angaben den Betrag des Klebens vermuten würde.

§ 7. Anzeichen des Klebens der Elektronen in der scharf geschichteten, positiven Säule. Lau[1]), sowie Finkelnburg, Lau und Reichenheim[2]), haben kürzlich die Anregungsorte verschiedener Spektrallinien in den positiven Schichten (von H_2) genauer untersucht, als es früher geschah[3]). Sie haben ein Entladungsrohr benutzt, welches dem Faradayschen Dunkelraum einen weiten Platz gab und die Äquipotentialflächen der ersten positiven Schicht schön senkrecht zur Stromrichtung formte. Die Elektronen nahmen in dem Faradayschen Dunkelraum eine sehr niedrige kinetische Geschwindigkeit an und wurden im Felde vor der erwähnten Schicht allmählich beschleunigt. Je nachdem nun die erforderliche Anregungsgeschwindigkeit von den Elektronen gewonnen wurde, traten verschiedene Spektrallinien in verschiedener Tiefe der Schicht auf. Die Schärfe, mit der neue Linien auftreten, gestattet eine Schätzung der Einheitlichkeit der Elektronengeschwindigkeit. Es zeigte sich, daß man eine Homogenität auf etwa 0,05 Volt voraussetzen muß. Das bedeutet: Vor der endgültigen Beschleunigung haben die Elektronen in dem Faradayschen Dunkelraum eine kinetische Geschwindigkeit von nur 0,05 Volt besessen. Dem entspricht eine Elektronentemperatur von 387° K oder etwa die Temperatur des Gases.

Gerade so niedrig dürfte die Elektronentemperatur in den positiven Schichten nicht werden. Die Elektronen sind aber durch nicht unbeträchtliche Potentialfälle gefallen (siehe unten), welche zu unvergleichlich höheren Elektronentemperaturen (mehrere 1000°) führen müßten, wenn nur elastische Stöße vorkämen. Wir müssen also schließen, daß irgendein Phänomen hier die in § 5 definierte Größe ϑ groß macht.

---

[1]) E. Lau, Ann. d. Phys. **77**, 183, 1925.

[2]) W. Finkelnburg, E. Lau u. O. Reichenheim, ZS. f. Phys. **61**, 782, 1930; vgl. ebenda **73**, 31, 1931.

[3]) Wegen älterer Literatur zu demselben Thema verweisen wir auf die eben genannte Abhandlung. Dazu gehören vor allen Dingen Veröffentlichungen von R. Seeliger, Ann. d. Phys. **67**, 352, 1922, von R. Seeliger u. J. Okubo, Phys. ZS. **25**, 337, 1924, aber auch Beobachtungen von R. Holm u. Th. Krüger, Phys. ZS. **20**, 1, 1919.

Welches Phänomen dies ist, könnte dahingestellt bleiben. Ich will nur auf ein paar Möglichkeiten hinweisen. Man könnte sich mit Zeleny[1]) denken, daß die Elektronen streckenweise an Molekülen kleben und sich als negative Ionen bewegen. Sie würden so verhindert sein, auf große Geschwindigkeit zu kommen. Andere Anschauungen stammen von Reichenheim und Harries[1]). Sie vermuten, daß die Stöße langsamer Elektronen sehr häufig Rotation oder Kernschwingungen der Moleküle anregen und dadurch verlustreich werden. Diese Wirkung kann natürlich nur in mehratomigen Gasen auftreten, was gut mit der Erfahrung übereinstimmt.

Wir werden bald finden, daß außer der Vergrößerung von ϑ auch ein anderes Phänomen für die Schichtbildung vermutlich erforderlich ist, nämlich ein die negative Raumladungsausbildung beförderndes langfristiges Kleben der Elektronen. Zunächst kehren wir aber zu den Beobachtungen zurück.

An den Schichten der gewöhnlichen Säule lassen sich die Spektralbeobachtungen mit derselben Schärfe, wie geschildert, schon deswegen nicht ausführen, weil die Krümmung der Schichten eine starke Überlagerung verschiedener Anregungsgrenzen auf dem Spektralbild veranlaßt. Immerhin ist die erhaltene Schärfe nicht unbedeutend, und dem okularen Aussehen der Schichten nach dürfte man wohl behaupten können, daß in H_2 und in nicht ganz reinem N_2 (wo metastabile Zustände schnell getötet werden) die weiteren Schichten jedenfalls vergleichbar scharf wie die erste anfangen können[2]). Dann ist es gestattet, zu schließen, daß die Elektronen, welche diese Schichten anregen, vor ihrer letzten Beschleunigung eine sehr kleine kinetische Geschwindigkeit besessen haben, höchstens etwa ein paar zehntel Volt.

Dies ist nun in folgender Hinsicht sehr bemerkenswert. Gerade in Fällen, wo die Schichten scharf einsetzen — bei relativ großem Druck, etwa 1 mm, und großem Strom, etwa 20 mA oder mehr —, kommen große Schichtspannungen vor, welche bis zur doppelten Ionisationsspannung betragen können[3]). Höchstens die halbe Schichtspannung wird dann zur endgültigen Beschleunigung verwendet. Also ungefähr die Anregungs- oder Ionisationsspannung von 15 bis 20 Volt wird in einem verhältnismäßig schwachen Felde durchlaufen, ohne daß dies die Elektronengeschwindigkeit auf mehr als etwa einige zehntel Volt bringt.

---

[1]) Vgl. S. 182 und die dortigen Fußnoten 3 und 2.

[2]) Vgl. R. Holm, Phys. ZS. **25**, 497—533, 1924, speziell Tafel V, sowie E. Lau, l. c.

[3]) Vgl. R. Holm, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **3**, 179, 180, 1923.

Um den jetzt geschilderten Tatsachen und Überlegungen gerecht zu werden, kann man sich folgende Vorstellung der Schichtbildung machen. Wie in Fig. 2 angedeutet, teilen wir jede Schicht in drei Zonen: a, b und c. An der leuchtenden, gegen die Kathode gerichteten Kuppe einer Schicht kommen schnelle Elektronen an, die dort anregen und wohl auch ein wenig ionisieren. Weil die Anregungswahrscheinlichkeit kleiner als Eins ist, gibt es Leuchten noch ziemlich weit hinter der Kuppe etwa durch die Gebiete a und das halbe b der Figur. Nachdem die Elektronen angeregt oder ionisiert haben, ist ihre kinetische Geschwindigkeit v besonders klein[1]) und dem Felde noch nicht angepaßt. Laut der Lenard-Langevinschen Formel[2]) für die Beweglichkeit k^-

$$k^- = \frac{e\,l}{m\,v} \tag{23}$$

bewegen sie sich darum bald besonders schnell vorwärts, und zwar im Gebiet a der Schichtkuppe. Dort bleibt infolgedessen der positive Ionenstrom in seiner Raumladungswirkung unvollständig kompensiert, d. h. dort tritt eine positive Raumladung so auf, wie in Fig. 2 angedeutet wird.

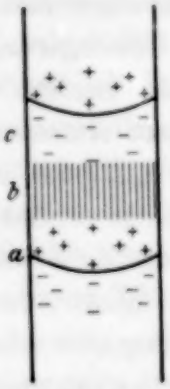


Fig. 2. Raumladungen in der geschichteten positiven Säule.

Hinter diesem Gebiet, in b, ist die gerichtete Elektronenbewegung wieder kleiner, die Kompensation funktioniert, und das Gebiet ist darum ladungsfrei.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, die negative Ladung im Gebiet c zu erklären. Nach Compton, Turner und McCurdy[3]) hätte man sich vorzustellen, daß die betreffende Ladung daher rührt, daß hier die Bewegung der Elektronen nun endlich dem Felde angepaßt, v demgemäß größer und die Vorwärtsgeschwindigkeit kleiner als im Gebiet a und b ist. Diese Erklärung ist allerdings sehr unbefriedigend, da wir jetzt voraussetzen müssen, daß die Elektronen bis unweit der Grenze $c - a$ bei außerordentlich niedriger Temperatur gehalten werden. Es sei darum erlaubt, zu prüfen, wie man mit Hilfe des langfristigen Klebens eine Erklärung formulieren könnte. Es ist zu vermuten, daß die Elektronen nicht sofort, nachdem sie langsam

[1]) Wir müssen annehmen, daß so gut wie alle Elektronen infolge der Anregung in jeder Schicht gebremst werden, so wie es M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **73**, 33, 1931, für die negativen Ne-Schichten bewiesen hat.

[2]) Diese ist mit (14) wesensähnlich, nur weniger genau.

[3]) K. T. Compton, L. A. Turner u. W. H. McCurdy, Phys. Rev. **24**, 597, 1924.

geworden sind, langfristig kleben, sondern zuerst sozusagen einige Schritte tun, ehe der Zufall sie fester bindet. Die größte Klebewahrscheinlichkeit fällt wohl mit dem schwächsten Felde zusammen, gerade vor Anfang des Gebietes c. Die Ionen stehen aber nicht still, und die wesentliche negative Raumladung kann sehr wohl ins eigentliche Gebiet c verschoben sein. Im Grenzgebiet $c—a$, wo das Feld schon angewachsen ist, werden die negativen Ionen vermutlich bei Stößen gegen Moleküle wieder von den klebenden Elektronen befreit. Somit ist die Fig. 2 erklärt.

Wir wiederholen kurz das Feldbild. Zuerst muß man sich ein durchgehendes gleichmäßiges Grundfeld der Säule denken, über das sich die Felder der in Fig. 2 veranschaulichten Ladungen überlagern. Zwischen der c-Ladung einer Schicht und der a-Ladung der nächsten wirkt das erwartete verstärkende, beschleunigende Zusatzfeld, während die a- und c-Ladungen einer und derselben Schicht in dem zwischenliegenden b-Gebiet den Gradienten schwächen.

Wir haben nun die Form der positiven Schichten mit Hilfe des vergrößerten ϑ und des Klebens erklärt.

Was dabei das Kleben anbelangt, so können wir auf Grund der geschilderten Auffassung eine Schätzung ihrer Wahrscheinlichkeit ausführen und kommen dabei zu Werten, welche durchaus mit den bisherigen, schon erwähnten mehr direkten Beobachtungen vereinbar sind. Wir machen die folgenden Voraussetzungen, welche einen typischen Fall in Übereinstimmung mit meinen oben erwähnten Messungen darstellen: $R = 1{,}4$, $p = 0{,}7$, $l = 0{,}03$, Stromdichte $j = 3 \cdot 10^{-3}$ Amp./cm^2, $\mathfrak{E}_{med} = 15$, vor einer Schichtkuppe $\mathfrak{E}_{max} = 50$, Schichtabstand $S = 2$ cm, Schichtspannung $= 30$ Volt.

Um obiges $\mathfrak{E}_{max}$ zu erzeugen, sind pro Quadratzentimeter des Säulenquerschnitts $2{,}8 \cdot 10^7$ Elementarladungen im Gebiet c erforderlich. Sie sind auf etwa 1 cm^3 verteilt. Nun ist unter den angegebenen Umständen laut der oben mitgeteilten Formeln die mittlere Vorwärtsgeschwindigkeit der Elektronen etwa $6{,}5 \cdot 10^6$ cm/sec, und da diese den Strom fast allein tragen, muß ihre Anzahl pro Kubikzentimeter etwa $3 \cdot 10^9$ sein. Das heißt, ungefähr 1% der Elektronen muß im Gebiet c langfristig kleben, wenn die klebenden Elektronen allein für die Raumladung verantwortlich sind.

Zu der Schätzung der Klebewahrscheinlichkeit kommt man nun in folgender Weise: Die Elektronen bewegen sich im Mittel etwa 10 cm vorwärts aus dem Gebiet a nach dem Gebiet c, bis sie zum längeren Kleben

kommen[1]). Laut einer Formel von Hertz[2]) erleiden sie dabei etwa $^3/_4 \cdot 1/l^2$ Stöße. Nach der obigen Schätzung ist die Wahrscheinlichkeit, daß sie nach soviel Stößen kleben, 0,01, und also ist die Wahrscheinlichkeit des längeren Klebens bei einem beliebigen Stoß $4\,l^2/300 = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$. Dies ist durchaus dieselbe Größenordnung, welche Compton und Langmuir[3]) für Luft angeben und Hey und Leipunski[4]) für Argon gefunden haben.

Zusammenfassung.

In § 2 wird ein von Güntherschulze und dem Verfasser stammendes Beobachtungsmaterial über den Gradienten der positiven Säule korrigiert und übersichtlich zusammengestellt. In § 3 bis 6 wird die Schottkysche, vom Verfasser etwas ergänzte Art, den Säulengradienten theoretisch zu berechnen, an Hand des Beobachtungsmaterials kontrolliert. Weil viele zu berücksichtigende Größen nur ungenau bekannt sind und ziemlich grob annähernde Formeln verwendet werden, ist eine nur mäßige Genauigkeit zu erwarten. Es ergibt sich allerdings eine recht gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Gradienten, sowohl was seine absolute Größe wie seine Abhängigkeit vom Druck p (Größenordnung 1 mm Hg) und dem Rohrradius R (Größenordnung cm) anbetrifft. Demgemäß dürfte die Schottkysche Theorie eine wesentliche Wahrheit enthalten. Innerhalb der Unsicherheitsgrenzen ist Raum für Elektronenverluste durch Ionenbildung (gleich Kleben) in einem plausiblen Betrage. In § 7 wird gezeigt, daß die scharf geformten positiven Schichten in H_2 und mäßig reinem N_2 ein Kleben der Elektronen vermuten lassen, und zwar ergibt sich eine Klebewahrscheinlichkeit w von solcher Größe, wie man in anderer Weise an Luft festgestellt hat, nämlich pro Stoß im schwachen Felde $w =$ einigemal 10^{-6}.

---

[1]) Wir haben oben unter anderem die Möglichkeit vorausgesetzt, daß die Elektronen so langsam im Gebiet c anlangen, weil sie oft durch kurzzeitiges Kleben aufgehalten werden.

[2]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 305, 1925.

[3]) K. T. Compton u. I. Langmuir, l. c., S. 193.

[4]) W. Hey u. A. Leipunski, ZS. f. Phys. **66**, 669, 1930. Hier findet man auch Angaben über ältere Literatur.

Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. II.

Von **R. de L. Kronig** in Groningen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1932.)

Die in Teil I entwickelte Theorie der Sekundärstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden von Kristallen wird weiter ausgearbeitet. Nach dieser Theorie ist die Sekundärstruktur dadurch verursacht, daß die von den Röntgenquanten beim Absorptionsprozeß aus den Atomen losgelösten Elektronen den Kristall in einer gegebenen Richtung nicht mit allen Werten der Energie durchlaufen können, sondern ein aus erlaubten und verbotenen Zonen bestehendes Energiespektrum haben. Es wird gezeigt, warum im Absorptionskoeffizienten endliche Schwankungen übrig bleiben, trotzdem die Lage dieser Zonen richtungsabhängig ist und die beobachteten Absorptionsbanden einen über alle Fortpflanzungsrichtungen der Elektronen integrierten Effekt darstellen. Anschließend wird untersucht, inwieweit es möglich ist, die einzelnen Minima, ähnlich wie die Linien eines Debye-Scherrer-Diagramms, den verschiedenen Reflexionen der Elektronen an den Gitterebenen zuzuordnen

Einleitung. In einer früheren Arbeit[1]) wurde eine neuartige Deutung der Sekundärstruktur gegeben, die in den Röntgenabsorptionsbanden vieler Kristalle und namentlich von Metallen im festen Zustand wahrgenommen wird, und die in einer mehr oder weniger ausgeprägten Schwankung des Absorptionskoeffizienten an der kurzwelligen Seite der Hauptkante über einen Bereich von der Größenordnung einiger hundert Volt besteht[2]). Es wurde dabei von dem Gedanken ausgegangen, daß nach der Ionisation durch das Röntgenquant das losgelöste Elektron sich im periodischen Potentialfeld des Kristallgitters bewegen muß. Dies bringt es mit sich, daß für eine gegebene Bewegungsrichtung nicht wie bei freien Elektronen alle Werte der Energie zulässig sind, sondern daß das Energiespektrum des Elektrons aus erlaubten und verbotenen Zonen endlicher Breite besteht. Das Röntgenquant kann hiernach ein Elektron nur dann in der gegebenen Richtung auslösen und dadurch absorbiert werden, wenn es das Elektron in eine erlaubte Zone bringen würde. Die so entstehende Absorptionskurve, in welcher der Absorptionskoeffizient mit zunehmender Frequenz abwechselnd Null und endlich ist, muß dann noch über alle Fortpflanzungsrichtungen der losgelösten Elektronen integriert werden. Da die Lage

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **70**, 317, 1931.

[2]) G. A. Lindsay u. H. R. Voorhees, Phil. Mag. **6**, 910, 1928; D. Coster u. M. Wolf, Nature **124**, 652, 1929; B. Kievit u. G. A. Lindsay, Phys. Rev. **36**, 648, 1930; J. D. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931; D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **70**, 306, 1931.

der verbotenen Zonen richtungsabhängig ist, bleiben letzten Endes in der Absorptionskurve nur noch Schwankungen übrig.

Diese Deutung konnte im Gegensatz zu anderen Erklärungen (chemische Bindung, mehrfache Elektronensprünge) allen Erscheinungen gerecht werden. So erlaubte sie einzusehen, warum bei einatomigen Gasen und Dämpfen nie eine ausgebreitete Sekundärstruktur auftritt[1]), und warum bei Kristallen die Abstände aufeinanderfolgender Minima mit wachsender Temperatur kleiner werden, während diese gleichzeitig an Schärfe verlieren[2]). Seit ihrer Formulierung sind eine Reihe weiterer Arbeiten erschienen, die sehr aufschlußreiches Material bringen. In der K-Absorptionsbande von Kalium beobachtete Lindsay[3]) an den Kristallen KCl, KBr, KJ eine Struktur, die für alle drei Substanzen ganz analog ist, bei der aber die Abstände der Minima sich umgekehrt wie die Quadrate der (hier erheblich verschiedenen) Gitterkonstanten verhalten, ganz in Übereinstimmung mit der Theorie. Ferner konnten Coster und Veldkamp[4]) zum ersten Male auch bei einer L-Kante, nämlich der Kante L_{III} von Gold, die Existenz einer Feinstruktur nachweisen, wie man sie ja auch auf Grund obiger Betrachtungen erwarten sollte. An Hand ihrer Messungen an Cu, Pt und Au, die alle kubisch flächenzentriert kristallisieren, an Fe, das kubisch körperzentriert kristallisiert, und an Zn, das hexagonal ist, konnten sie weiterhin zeigen, daß der Typus der Sekundärstruktur für Stoffe im selben Kristallsystem übereinstimmt, und die Minima mit erheblicher Näherung zur Deckung gebracht werden können, wenn man ihre energetischen Abstände mit den Quadraten der Gitterkonstanten multipliziert, daß dagegen der Typus der Sekundärstruktur für Stoffe in verschiedenen Kristallsystemen wesentlich andersartig ausfällt. Schließlich gelang ihnen durch Untersuchung der K-Kante von Cu und der L_{III} Kante von Au an den reinen Substanzen und an einem Mischkristall aus 50% Cu und 50% Au der Nachweis, daß in letzterem die Feinstruktur an beiden Kanten, sowohl was die Abstände der Minima als auch was die Größe der Schwankungen betrifft, identisch ist, während bei den reinen Substanzen in beider Hinsicht ein deutlich wahrnehmbarer Unterschied besteht. Auch dies ist nach der Theorie zu erwarten, da ja im Mischkristall die Endzustände der Absorption für die aus den Cu-Atomen und für die aus den Au-Atomen entfernten Elektronen dieselben sind.

[1]) D. Coster u. J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **37**, 367, 1926; J. D. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931.
[2]) J. D. Hanawalt, ZS. f. Phys. **70**, 293, 1931.
[3]) G. A. Lindsay, ZS. f. Phys. **71**, 735, 1931.
[4]) D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **74**, 191, 1932.

Es tritt nun zunächst die Frage auf, warum bei der früher erwähnten Integration des Absorptionskoeffizienten über alle Fortpflanzungsrichtungen der aus den Atomen durch den Ionisationsprozeß herausgeworfenen Elektronen in der Absorptionsbande überhaupt noch Schwankungen übrig bleiben. Nach der Zusammenfassung einiger allgemeiner Ergebnisse über die Mechanik der Elektronen im Gitter in § 1 wird in § 2 eine Deutung dieser Tatsache gegeben. Auf Grund der neuesten Messungen von Coster und Veldkamp, die bei manchen Substanzen zahlreiche Maxima und Minima verschiedener Höhe in der Sekundärstruktur erkennen lassen, wird man sich weiterhin fragen, ob es möglich ist, dieselben ähnlich wie die Linien eines Debye-Scherrer-Diagramms mit den verschiedenen Reflexionen der Elektronen an den Gitterebenen in Zusammenhang zu bringen. In § 3 soll gezeigt werden, inwieweit eine derartige Zuordnung sinnvoll ist.

§ 1. Allgemeine Eigenschaften der Elektronen in Kristallgittern. Wir betrachten die Bewegung eines Elektrons in einem Kristallgitter, das wir der Einfachheit halber als kubisch voraussetzen, und das die Gitterkonstante d haben möge. Wir wollen annehmen, daß wir für das gegebene Elektron den Einfluß der Atomkerne und Elektronen, aus denen das Gitter aufgebaut ist, durch ein Potentialfeld $V(x, y, z)$ ersetzen können, welches in den Richtungen der drei Kubusachsen x, y, z ebenso wie das Gitter selbst die Periode d besitzt. Eine solche Annahme dürfte dieselben Gültigkeitsgrenzen haben wie die in der Theorie der Atomspektren häufig gemachte Voraussetzung, daß man bei der Beschreibung der Bewegung eines Elektrons die Wirkung des Atomkerns und der übrigen Elektronen durch ein geeignetes zentrales Kraftfeld ersetzen darf. Die Wellengleichung des Elektrons lautet dann

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}[W - \sigma V(x, y, z)]\psi = 0,$$

wobei h die Plancksche Konstante, μ die Elektronenmasse und W die Energie bedeutet. Das Nullniveau der Energie sei dabei so gewählt, daß der räumliche Mittelwert des Potentials V verschwindet. V ist noch mit einem Parameter σ multipliziert, der für den wirklichen Kristall den Wert 1 hat. Indem wir σ von 1 nach 0 gehen lassen, machen wir den Übergang vom wirklichen Kristall zum Grenzfall der freien Elektronen.

Fragen wir nach den Lösungen der Wellengleichung mit der Periode Gd in den Richtungen x, y und z, wobei G eine ganze Zahl ist, so haben diese nach Bloch[1]) die Form

$$\psi_{lmn} = u_{lmn}(x, y, z)\, e^{2\pi i(lx + my + nz)/Gd}. \tag{1}$$

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

u ist hier eine Funktion, die ebenso wie V die Periode d in den drei Koordinatenrichtungen hat. Die Größen l, m, n können alle ganzzahligen Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annehmen. Sie unterscheiden die verschiedenen Bewegungszustände und können darum als Quantenzahlen bezeichnet werden. Durch die Periode Gd wird im Gitter ein Würfel mit Kanten von dieser Länge, parallel den Koordinatenachsen, definiert. Die Beschränkung auf Lösungen der oben erwähnten Art, die erst vielleicht etwas künstlich anmutet, hat denselben Sinn wie die Einführung eines endlichen, meist würfelförmigen Volumens in der Theorie der Eigenschwingungen eines Hohlraumes. Sie bietet den Vorteil, daß die zugehörigen stationären Zustände diskret liegen und abgezählt werden können. Lassen wir G nach Unendlich streben, so werden die Größen

$$\frac{l}{Gd} = a, \quad \frac{m}{Gd} = b, \quad \frac{n}{Gd} = c$$

kontinuierlich veränderlich. Die Lösung erhält dann die Form

$$\psi_{abc} = u_{abc}(x, y, z)\, e^{2\pi i (ax + by + cz)} \tag{2}$$

und kann durch Angabe von a, b und c gekennzeichnet werden.

Für $\sigma = 0$, d. h. für freie Elektronen, geht die Lösung (1) in die gewöhnliche De Broglie sche Welle eines freien Teilchens über:

$$\psi^0_{lmn} = e^{2\pi i (lx + my + nz)/Gd}. \tag{3}$$

Um sie in bezug auf den Würfel mit der Kantenlänge Gd zu normieren, ist sie noch mit dem Faktor $(Gd)^{-3/2}$ zu multiplizieren. Entsprechend geht der Ausdruck (2) in

$$\psi^0_{abc} = e^{2\pi i (ax + by + cz)}$$

über. Die De Broglie sche Wellenlänge ist dabei

$$\lambda = Gd\,(l^2 + m^2 + n^2)^{-1/2} = (a^2 + b^2 + c^2)^{-1/2}. \tag{4}$$

Die Koeffizienten von x, y und z im Exponenten haben jetzt einen einfachen physikalischen Sinn, denn es gilt

$$\frac{l}{Gd} = a = \frac{p_x}{h}, \quad \frac{m}{Gd} = b = \frac{p_y}{h}, \quad \frac{n}{Gd} = c = \frac{p_z}{h},$$

wo p_x, p_y und p_z die Impulskomponenten des Elektrons bedeuten. Die Energie ist demzufolge

$$W^0 = \frac{h^2}{2\mu G^2 d^2}(l^2 + m^2 + n^2) = \frac{h^2}{2\mu}(a^2 + b^2 + c^2). \tag{5}$$

Sie ist eine stetige Funktion der Zustandsgrößen a, b, c, die alle Werte von Null bis Unendlich annimmt.

Wir können nun fragen, wie die Energie im Falle $\sigma \neq 0$ von l, m, n oder a, b, c abhängt. Diese Frage ist allgemein von Bloch (l. c.) und Morse[1]) nach einem Störungsverfahren untersucht worden, während einige eindimensionale Spezialfälle von Strutt, von Kronig und Penney und von Hill[2]) streng behandelt worden sind. Brillouin[3]) hat eine Darstellungsweise für den zwei- und dreidimensionalen Fall angegeben, die zur Veranschaulichung der Ergebnisse besonders geeignet ist, und wir schließen uns derselben im folgenden an. Obwohl wir die Formeln gleich für ein dreidimensionales kubisches Gitter ableiten werden, wollen wir uns in den bei der Diskussion erforderlichen Diagrammen auf ein zweidimensionales quadratisches Gitter beziehen, da alles hier viel leichter und übersichtlicher zu zeichnen ist und die wesentlichen Züge auch schon dort vorhanden sind. Der Leser kann sich leicht an Hand eines räumlichen Gittermodells die ganz analogen geometrischen Verhältnisse im dreidimensionalen Falle klar machen.

Wir gehen von den Energieniveaus (5) des freien Elektrons als nullter Näherung aus und betrachten $\sigma V(x, y, z)$ als Störungsfunktion. Die gestörten Energieniveaus sind gegeben durch

$$W = W^0 + \sigma W^1 + \sigma^2 W^{(2)} + \cdots$$

Um ihre Verschiebung gegenüber den ungestörten Niveaus zu berechnen, benötigen wir die Matrixelemente von V. Unter Benutzung von Gleichung (3) sieht man, daß

$$V(l, m, n; l', m', n') = \frac{1}{G^3 d^3} \int \bar{\psi}^0_{l m n} V \psi^0_{l' m' n'} dx dy dz,$$

integriert über den Würfel mit Kantenlänge Gd, nur dann von Null verschieden ist, wenn die Beziehungen

$$l' = l - \alpha G, \quad m' = m - \beta G, \quad n' = n - \gamma G \tag{6}$$

mit ganzen Zahlen α, β, γ erfüllt sind. Dann ist

$$V(l, m, n; l', m', n') = V_{\alpha\beta\gamma},$$

wo

$$V_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{d^3} \int V e^{-2\pi i (\alpha x + \beta y + \gamma z)/d} dx dy dz,$$

---

[1]) P. M. Morse, Phys. Rev. **35**, 1310, 1930.

[2]) M. J. O. Strutt, Ann. d. Phys. **86**, 319, 1928; R. de L. Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 499, 1931; E. L. Hill, Phys. Rev. **37**, 785, 1931.

[3]) L. Brillouin, Journ. de phys. **1**, 377, 1930.

integriert über eine Zelle des Gitters, den Fourierkoeffizienten $\alpha\beta\gamma$ in der Fourierentwicklung von V bedeutet. Für die Störungsenergie erster Ordnung gilt

$$W^1_{lmn} = V(l, m, n; l, m, n) = 0,$$

da der konstante Term in der Fourierentwicklung von V wegen der eingangs über den Nullpunkt der Energie gemachten Annahme verschwindet. Für die Störungsenergie zweiter Ordnung gilt im allgemeinen

$$W^{(2)}_{lmn} = \sum_{l'm'n'} \frac{|V(l, m, n; l', m', n')|^2}{W^0_{lmn} - W^0_{l'm'n'}} = \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{|V_{\alpha\beta\gamma}|^2}{W^0_{lmn} - W^0_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G}}. \quad (7)$$

Dieser Ausdruck versagt jedoch, wenn einer der Nenner sehr klein oder Null wird, während im zugehörigen Zähler $V_{\alpha\beta\gamma}$ endlich ist. Dann liegt ein störendes Energieniveau in unmittelbarer Nähe des gegebenen oder fällt mit ihm zusammen. Man kann in diesem Falle den Einfluß der übrigen störenden Energieniveaus im Vergleich zu dem des eben erwähnten vernachlässigen und die Energieverschiebung exakt berechnen. Es gilt

$$W_{lmn} = \tfrac{1}{2}(W^0_{lmn} + W^0_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G}) \pm \sqrt{\tfrac{1}{4}(W^0_{lmn} - W^0_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G})^2 + |V_{\alpha\beta\gamma}|^2}. \quad (8)$$

Die Wahl des Vorzeichens bestimmt sich dabei so, daß der gestörte Energiewert W_{lmn} unterhalb oder oberhalb des ungestörten Energiewertes W^0_{lmn} zu liegen kommt, je nachdem $W^0_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G}$ größer oder kleiner als W^0_{lmn} ist.

Führen wir statt l, m, n wieder a, b, c ein, so nimmt die Bedingung für das Nullwerden der Nenner in Gleichung (7) nach Gleichung (5) die Form

$$a^2 + b^2 + c^2 = \left(a - \frac{\alpha}{d}\right)^2 + \left(b - \frac{\beta}{d}\right)^2 + \left(c - \frac{\gamma}{d}\right)^2$$

oder

$$\alpha a + \beta b + \gamma c = \frac{1}{2d}(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) \quad (9)$$

an. Führen wir neben dem xyz-Raum des Gitters noch einen abc-Raum ein, so stellt diese Gleichung dort eine Ebene dar, die nicht durch den Nullpunkt geht, da ja α, β, γ nicht alle drei Null sein können. Man sieht leicht ein, daß für die Zustände abc in unmittelbarer Nähe dieser Ebene, die auf derselben Seite wie der Nullpunkt liegen, in Gleichung (8) das negative Zeichen zu benutzen ist, für die an der anderen Seite dagegen das positive Zeichen. In der Ebene selbst erleidet deshalb die Energie einen plötzlichen Sprung vom Betrag $2|V_{\alpha\beta\gamma}|$. Für den zweidimensionalen Fall haben wir die Achsen a und b in Fig. 1 gezeichnet. An Stelle der Ebenen, auf denen die Energie diskontinuierlich ist, treten hier Gerade; zunächst die vertikalen

und horizontalen Geraden in Abständen $^1/_2 d$ mit Ausnahme der a- und b-Achsen selbst; ferner schräge Gerade, von denen in Fig. 1 die zu den kleinsten Werten von α und β gehörigen eingetragen sind. Durch die Diskontinuitätsebenen oder Geraden werden im abc-Raum Zonen begrenzt, in denen die Energie eine stetige Funktion von a, b und c ist. Für den zweidimensionalen Fall sind in Fig. 1 nach Brillouin die ersten sechs Zonen durch verschiedene Schraffierung hervorgehoben. Jede von ihnen hat dieselbe Größe wie die erste, aus einem Quadrat bestehende Zone, da man durch geeignete Translation aller Teilstücke dies Quadrat gerade bedecken kann. Man rechnet leicht nach, daß im zweidimensionalen Fall G^2, im dreidimensionalen Fall G^3 Zustände lmn in jede Zone fallen.

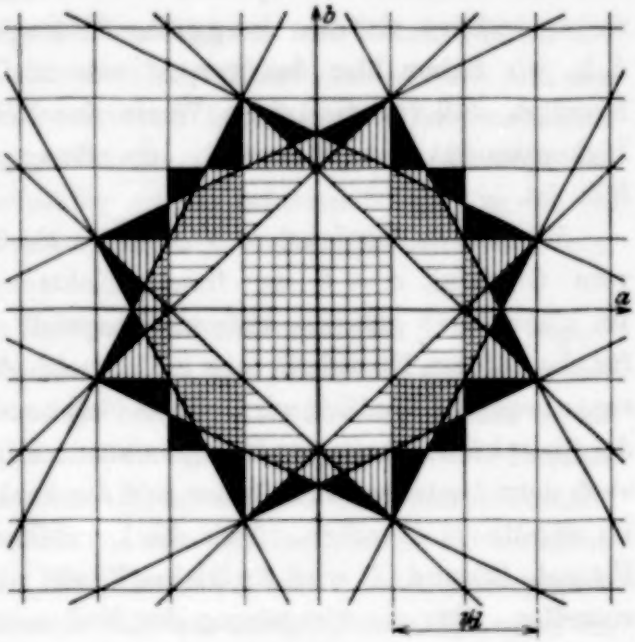


Fig. 1.

Die Bedingung (9) hat eine einfache physikalische Bedeutung. Für das freie Elektron sind ja die Größen $(a, b, c)/\sqrt{a^2+b^2+c^2}$ die Richtungskosinusse des Impulsvektors. Ebenso sind $(\alpha, \beta, \gamma)/\sqrt{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}$ nach Gleichung (9) die Richtungskosinusse der im abc-Raume auf der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ errichteten Normalen. Denken wir uns auch im xyz-Raume des Gitters durch sie eine Richtung definiert, so ist diese die Normale eines Systems von Netzebenen im Kristall. Man überzeugt sich leicht, daß diese Netzebenen einen gegenseitigen Abstand

$$\delta = \frac{j\,d}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}}$$

haben, wo j der größte gemeinsame Teiler von α, β, γ ist. Schreiben wir die Bedingung (9) in der Form

$$\frac{2\,j\,d}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}}\,\frac{\alpha a+\beta b+\gamma c}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}\,\sqrt{a^2+b^2+c^2}} = \frac{j}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, \qquad (10)$$

so wird dies unter Berücksichtigung von Gleichung (4)

$$2\delta \cos \vartheta = j\lambda,$$

wobei ϑ den Winkel zwischen der Fortpflanzungsrichtung des Elektrons und der Normalen des Systems von Netzebenen bedeutet. Das ist aber nichts anderes als die Braggsche Bedingung der selektiven Reflexion; d. h. wir haben hier das von Morse und Brillouin (l. c.) abgeleitete Resultat, daß für diejenigen Werte des Vektors a, b, c die Energie eine Diskontinuität hat, für welche die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt ist.

Wir haben bis jetzt so verfahren, als ob σV als kleine Abweichung vom Grenzfall $\sigma = 0$ der freien Elektronen behandelt werden dürfte. Im allgemeinen gilt dies aber im Grenzfall $\sigma = 1$ des wirklichen Kristalls für die tieferen Energieniveaus nicht mehr, da ja V in der Nähe der Kerne sogar negativ unendlich wird. Zwar bleibt nach den Gleichungen (1) und (2) die Charakterisierung der Energieniveaus mit Hilfe von l, m, n oder a, b, c auch dann bestehen, und ebenso sind die Diskontinuitätsebenen der Energie im abc-Raum dieselben. Aber die Darstellung der Energiewerte nach den Formeln (5) und (8) wird für kleine Werte von a, b und c sicher nicht mehr zutreffen. Für die Umgebung des Nullpunktes im abc-Raum kann man nun in anderer Weise die Energie bestimmen, wenn man bedenkt, daß die energetisch tiefsten Zustände der Elektronen im Gitter einer sehr festen Bindung an die einzelnen Kerne entsprechen. Wie Bloch (l. c.) zeigte, sind dann die Lösungen der Wellengleichung angenähert Linearkombinationen der Wellenfunktionen isolierter Atome in einem bestimmten Zustand, die sich an den verschiedenen Gitterpunkten befinden. Ist in jeder Gitterzelle nur ein Atom derselben Art vorhanden, im Würfel mit der Kantenlänge Gd also G^3 Atome, so gibt es in diesem Würfel zu jedem nichtentarteten Zustand des Atoms gerade G^3 Linearkombinationen, d. h. G^3 Zustände des Gitters. Sind mehrere gleichartige Atome in einer Gitterzelle oder ist der Atomzustand noch entartet, so ist die Zahl der Gitterzustände ein ganzzahliges Vielfaches von G^3. Die zugehörigen Energiewerte liegen dabei nahe beim Energiewert der isolierten Atome in dem betrachteten Zustand.

Auf Grund der früher gemachten Bemerkung über die Zahl der Zustände lmn in den einzelnen Zonen des abc-Raumes und der Tatsache, daß die Energie innerhalb dieser Zonen keine Unstetigkeit aufweist, kommen wir mit Brillouin (l. c.) zu der Folgerung, daß beim Übergang $\sigma = 0 \to \sigma = 1$ die innersten Zonen den tiefsten Zuständen des isolierten Atoms zugeordnet werden; so zwar, daß im Falle der Nichtentartung des Atomzustandes und bei Anwesenheit nur eines Atoms der betreffenden Art in jeder Gitterzelle

dem Atomzustand eine Zone entspricht, im entgegengesetzten Falle jedoch mehrere Zonen. Die Energie ist dann innerhalb dieser Zonen oder Zonengruppen praktisch unabhängig von a, b und c und angenähert gleich einem Energiewert des isolierten Atoms.

Zwischen der Umgebung des Nullpunktes im abc-Raum, für die der Grenzfall der festgebundenen Elektronen angenähert realisiert ist, und den äußeren Regionen, wo die Elektronen sich ungefähr wie frei verhalten, gibt es natürlich ein Übergangsgebiet, in welchem sich die Energie als Funktion von a, b und c formelmäßig schwer erfassen läßt. Für die im folgenden zu besprechenden Erscheinungen ist dies Gebiet jedoch von untergeordneter Bedeutung.

§ 2. Die Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden. Die Röntgenabsorptionsbanden entstehen dadurch, daß ein Elektron aus einer der innersten Zonen, in denen die Energie beinahe konstant ist, so daß sie als Röntgenterme fungieren, nach den äußeren Gebieten des abc-Raumes gebracht wird. Für einen bestimmten Anfangszustand, z. B. den K-Zustand des Elektrons, beginnt die Absorption bei einer Minimalenergie der einfallenden Röntgenstrahlung, welcher die Hauptkante der betreffenden Absorptionsbande entspricht, und erstreckt sich von hier nach höheren Energien zu. Die Existenz einer solchen Minimalenergie beruht auf der Besetzung der tieferen Energieniveaus nach dem Paulischen Verbot. In jeder Zone des abc-Raumes können nämlich von den im Würfel mit Kantenlänge Gd befindlichen Elektronen nur G^3 untergebracht werden, oder $2G^3$, wenn man noch die zweifache Einstellungsmöglichkeit des Elektronenspins berücksichtigt. Ist die Gesamtzahl der Elektronen pro Gitterzelle N, so wird zu ihrer Unterbringung im abc-Raum ein Gebiet von der Größe von $^1/_2 N$ Zonen benötigt. Da die Energie in jeder Richtung anwächst, wenn man sich im abc-Raum vom Nullpunkt entfernt, besetzen die Elektronen bei ihrem Einbringen in das Potentialfeld des Gitters zunächst die Umgebung des Nullpunktes, danach die weiter außen liegenden Regionen. Am Ende ist das Gebiet des abc-Raumes besetzt, das von einer Fläche konstanter Energie $W = \overline{W}$ mit einem Inhalt von $^1/_2 N$ Zonen, d. h. mit einem Inhalt $^1/_2 N d^{-3}$, umschlossen ist. Liegt diese Grenzfläche in einem Gebiet des abc-Raumes, wo die Elektronen schon weitgehend als frei betrachtet werden dürfen, so ist sie nach Gleichung (5) angenähert eine Kugel. Mit Hilfe derselben Gleichung berechnet man leicht auf Grund des oben Gesagten den zugehörigen Wert $\overline{W}$:

$$\overline{W} = \frac{h^2}{8\mu d^2}\left(\frac{3N}{\pi}\right)^{2/3}. \tag{11}$$

Im zweidimensionalen Gitter tritt an Stelle der Grenzkugel eine annähernd kreisförmige Grenzlinie, wie sie in Fig. 2 gezeichnet ist. Im Falle der Metalle, für die wir uns besonders interessieren, lehrt uns ihre elektrische Leitfähigkeit, daß die Elektronen in den höchsten besetzten Zuständen sich schon ziemlich leicht durch das Gitter bewegen können. Immerhin dürfte selbst dort der wirkliche Wert von $\overline{W}$ erheblich von dem aus obiger Formel berechneten abweichen, wie wir auch später an einem Beispiel sehen werden.

Die Röntgenabsorption findet nun erst statt, wenn die Energie des eingestrahlten Röntgenquants hinreicht, um das Elektron aus dem gegebenen Anfangszustand außerhalb der Grenzfläche zu bringen. Wenn die Elektronen in den dort gelegenen Endzuständen sich genau wie freie Elektronen verhielten und den Einfluß der Kristallstruktur nicht mehr fühlten, so erhielte man anschließend an die Hauptkante eine Absorptionskurve wie beim isolierten Atom; d. h. der Absorptionskoeffizient würde mit zunehmender Frequenz monoton abfallen. In Wirklichkeit machen sich aber auch außerhalb der Grenzkugel die Diskontinuitätsebenen der Energie noch geltend, und hierdurch soll gerade nach den in Teil I entwickelten Anschauungen die Feinstruktur der Absorptionsbanden bedingt werden. Bei den gleich zu gebenden quantitativen Betrachtungen wollen wir voraussetzen, daß außerhalb der Grenzfläche die Elektronen genügend frei sind, um nach den in § 1 entwickelten Näherungsmethoden behandelt werden zu können. Diese Annahme trifft um so besser zu, je weiter wir außerhalb der Grenzfläche $\overline{W}$ sind, d. h. je weiter wir uns in den Absorptionsbanden von der Hauptkante entfernen.

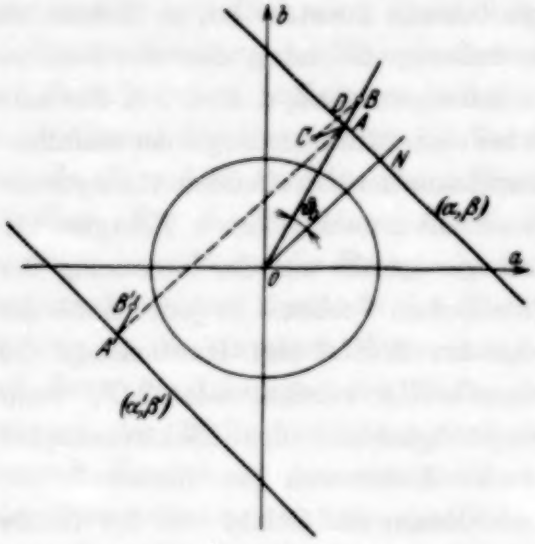


Fig. 2.

Wir wollen nun den Einfluß der einzelnen Diskontinuitätsebenen $\alpha\beta\gamma$ gesondert untersuchen, und unterscheiden dabei zunächst zwei verschiedene Arten: solche, die ganz außerhalb der Grenzfläche liegen, und solche, welche die Grenzfläche schneiden. Für den zweidimensionalen Fall sind die entsprechenden Verhältnisse in Fig. 2 gezeichnet, wenn die Diskontinuitätsgerade α, β den Grenzkreis nicht schneidet. Wir betrachten die Elek-

tronen, deren Bewegungsrichtung nach dem Absorptionsprozeß innerhalb eines vorgegebenen infinitesimalen Raumwinkels liegt. In Fig. 2 heißt jene Richtung OA. Ihr Schnittpunkt mit der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ entspricht bei freien Elektronen einem Energiewert W_0, der sich mit Hilfe der Gleichungen (5) und (10) zu

$$W_0 = \frac{h^2(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)}{8\mu d^2\cos^2\vartheta_0} \tag{12}$$

bestimmt. Dabei ist ϑ_0 der Winkel zwischen der vorgegebenen Richtung und der Normalen auf der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$; in Fig. 2 also der Winkel NOA.

Wenn sich der Schnittpunkt außerhalb der Grenzfläche befindet, wird die von den oben genannten Elektronen herrührende Absorption in der Nähe von W_0 einen anomalen Verlauf zeigen. Die ausgezogene Kurve

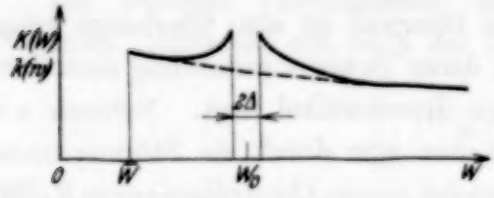


Fig. 3a.

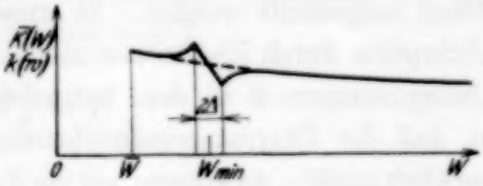


Fig. 3b.

in Fig. 3a soll den wirklichen Absorptionskoeffizienten in seiner Abhängigkeit von der Energie darstellen, während die punktierte Kurve sich auf den Absorptionskoeffizienten bezieht, wie er in Abwesenheit der von der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ herrührenden Störung aussehen würde. Die erste Kurve kann man sich aus der zweiten dadurch entstanden denken, daß die Zustände der Elektronen innerhalb des betrachteten Raumwinkels, deren Energien Werte zwischen w und $w + dw$ hatten, durch die Störung in ein Energieintervall von W bis $W + dW$ verlagert sind. Der Zusammenhang zwischen W und w ist dabei durch Gleichung (8) gegeben. Wir müssen bei Anwendung jener Formel nur zu jedem Zustand den störenden finden. Wir erläutern dies an Fig. 2. Auf der gegenüberliegenden Seite von O im gleichen Abstand von O konstruieren wir eine zu $\alpha\beta$ parallele Gerade $\alpha'\beta' = -\alpha - \beta$. Den zum Schnittpunkt A mit Energie W_0 gehörigen störenden Zustand A' erhält man durch senkrechte Projektion von A auf $\alpha'\beta'$, wie man sich mit Hilfe der Gleichungen (6) leicht überlegt. Den zu einem anderen Zustand B mit Energie w gehörigen Zustand B' erreicht man von A' aus durch dieselbe Translation wie B von A aus. Die ungestörte Energie von B' ist nun dieselbe wie die vom Zustand C, der zu A in bezug auf die Gerade $\alpha\beta$

spiegelbildlich liegt. Da die Störung nur für solche Punkte B auf der Geraden OA merklich ist, die nahe bei A liegen, ist in Abwesenheit der Störung der mittlere Energiewert von B und C gleich dem von D, und der halbe Energieunterschied von B und C gleich dem von B und D:

$$\tfrac{1}{2}(W_B + W_{B'}) = \tfrac{1}{2}(W_B + W_C) = W_D = W_0 + (w - W_0)\sin^2\vartheta_0,$$
$$\tfrac{1}{2}(W_B - W_{B'}) = \tfrac{1}{2}(W_B - W_C) = W_B - W_D = (w - W_0)\cos^2\vartheta_0.$$

Das sind aber die Größen, die wir in Gleichung (8) benötigen, und wir bekommen für den gestörten Energiewert

$$W = W_0 + (w - W_0)\sin^2\vartheta_0 \pm \sqrt{(w - W_0)^2\cos^4\vartheta_0 + \Delta^2}, \quad \Delta = |V_{\alpha\beta\gamma}|, \quad (13)$$

worin die positive Wurzel für $w > W_0$, die negative für $w < W_0$ zu nehmen ist.

Man sieht aus dieser Formel, daß aus dem Energieintervall $W_0 - \Delta < w < W_0 + \Delta$ alle Zustände herausgebracht und zu beiden Seiten desselben aufgehäuft werden. In diesem Intervall ist also überhaupt keine Absorption durch Elektronen möglich, deren Bewegungsrichtung nach dem Absorptionsprozeß in dem betrachteten Raumwinkel liegt. Nehmen wir an, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten sich durch die Störung nicht merklich ändern, so können wir die Form der neuen Absorptionskurve $K(W)$ aus der alten $k(w)$ für $W < W_0 - \Delta$ und $W > W_0 + \Delta$ mit Hilfe der Beziehung

$$K(W)\,dW = k(w)\,dw$$

oder

$$K(W) = k(w)\frac{dw}{dW}$$

berechnen. Aus der Gleichung (13) folgt, daß sich die Werte von W und w höchstens um Δ unterscheiden, eine Größe, die 5 Volt kaum überschreiten dürfte (siehe § 3). Da sich nun $k(w)$ bei Vergrößerung seines Arguments um einen solchen Betrag nicht merkbar ändert, können wir schreiben

$$K(W) = k(W)\frac{dw}{dW}.$$

Die Absorptionskurven vom Typus der in Fig. 3a gezeichneten sind nun über alle Raumwinkel der herausgeworfenen Elektronen zu summieren. Für jede Richtung liegt dabei der Wert W_0, der zur Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ gehört, nach Gleichung (12) verschieden. Befindet sich diese ganz außerhalb der Grenzfläche, so hat W_0 einen minimalen Wert für $\vartheta_0 = 0$, d. h. für Elektronen, deren Impuls senkrecht auf der Diskontinuitätsebene steht:

$$W_{\min} = \frac{h^2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8\mu d^2}. \quad (14)$$

Diesen Fall betrachten wir zunächst. Ist die Wahrscheinlichkeit, daß W_0 zwischen W_0 und $W_0 + dW_0$ liegt, $f(W_0)\,dW_0$, so gilt für die integrierte Absorption

$$\left.\begin{aligned}\overline{K}(W) = k(W)\Big[\int\limits_{W_{\min}}^{W-\Delta}\frac{dw}{dW}f(W_0)\,dW_0 + \int\limits_{W+\Delta}^{\infty}\frac{dw}{dW}f(W_0)\,dW_0\Big],\\ W_{\min}+\Delta<W,\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

$$\overline{K}(W) = k(W)\int\limits_{W+\Delta}^{\infty}\frac{dw}{dW}f(W_0)\,dW_0,\quad W_{\min}-\Delta<W<W_{\min}+\Delta, \tag{16}$$

$$\overline{K}(W) = k(W)\int\limits_{W_{\min}}^{\infty}\frac{dw}{dW}f(W_0)\,dW_0,\quad W<W_{\min}-\Delta. \tag{17}$$

Zur weiteren Vereinfachung dieser Gleichungen beachten wir das Folgende. Zunächst gilt nach der Definition von f

$$\int\limits_{W_{\min}}^{\infty}f(W_0)\,dW_0 = 1.$$

Weiterhin ist Δ im Vergleich mit W und W_0 eine sehr kleine Größe. Nach Gleichung (13) ist darum überall, außer in der Nähe von $W_0 = W$, w praktisch gleich W und dw/dW praktisch gleich 1. Lösen wir Gleichung (13) nach w auf, so erhalten wir

$$w = W_0 + \frac{1}{\sin^2\vartheta_0 - \cos^2\vartheta_0}\big[(W-W_0)\sin^2\vartheta_0 \pm \sqrt{(W-W_0)^2\cos^4\vartheta_0 + \Delta^2(\sin^2\vartheta_0-\cos^2\vartheta_0)}\big].$$

Dabei gilt das obere oder untere Zeichen je nachdem $W_0 > W$ oder $W_0 < W$ ist. Auf Grund des eben über Δ Gesagten folgert man leicht, daß in der kritischen Gegend mit genügender Näherung

$$\left(\frac{dw}{dW}\right)_{W_0} - 1 = -\left(\frac{dw}{dW_0}\right)_{W}$$

ist. Wir schreiben deshalb die Gleichung (15)

$$\overline{K}(W) = k(W)\Big[\int\limits_{W_{\min}}^{W-\Delta}f(W_0)\,dW_0 + \int\limits_{W+\Delta}^{\infty}f(W_0)\,dW_0 + \int\limits_{W_{\min}}^{W-\Delta}\Big(\frac{dw}{dW}-1\Big)f(W_0)\,dW_0 + \int\limits_{W+\Delta}^{\infty}\Big(\frac{dw}{dW}-1\Big)f(W_0)\,dW_0\Big]. \tag{18}$$

Nun ist

$$\int_{W_{\min}}^{W+\Delta} f(W_0)\,dW_0 + \int_{W+\Delta}^{\infty} f(W_0)\,dW_0 = \int_{W_{\min}}^{\infty} f(W_0)\,dW_0 - \int_{W-\Delta}^{W+\Delta} f(W_0)\,dW_0 = 1 - f(W)\cdot 2\Delta.$$

Bei der Berechnung der beiden letzten Integrale in Gleichung (18) dürfen wir schreiben

$$\int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \left(\frac{dw}{dW} - 1\right) f(W_0)\,dW_0 = f(W)\int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \left(\frac{dw}{dW} - 1\right) dW_0 = -f(W)\int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \frac{dw}{dW_0}\,dW_0,$$

und analog für das andere Integral, was sich direkt ausrechnen läßt. Man erhält schließlich

$$\overline{K}(W) = k(W)\left[1 - f(W)\left(W - W_{\min} - \sqrt{(W-W_{\min})^2 - \Delta^2}\right)\right].$$

Da der Faktor von $f(W)$ nur dann von Null merklich verschieden ist, wenn W in der Nähe von $W_{\min}$ liegt, dürfen wir als Argument von f auch $W_{\min}$ schreiben. Behandelt man die Gleichungen (16) und (17) in analoger Weise wie die Gleichung (15), so bekommt man schließlich

$$\left.\begin{aligned} \overline{K}(W) &= k(W)\left[1 - f(W_{\min})\left(W - W_{\min} - \sqrt{(W-W_{\min})^2 - \Delta^2}\right)\right], \\ & W_{\min} + \Delta < W, \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{K}(W) &= k(W)\left[1 - f(W_{\min})\left(W - W_{\min}\right)\right], \\ & W_{\min} - \Delta < W < W_{\min} + \Delta, \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{K}(W) &= k(W)\left[1 + f(W_{\min})\left(W_{\min} - W - \sqrt{(W_{\min}-W)^2 - \Delta^2}\right)\right], \\ & W < W_{\min} - \Delta. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Der Verlauf der integrierten Absorption $\overline{K}$ ist in Fig. 3b dargestellt, wobei wir die Kurve k wieder punktiert eingetragen haben. Für $W < W_{\min} - \Delta$ liegt $\overline{K}$ oberhalb von k, hat bei $W = W_{\min} - \Delta$ einen Knick, fällt bis $W = W_{\min} + \Delta$ ab, wo ein zweiter Knick auftritt, und nähert sich der Kurve k wieder von unten. Man sieht also, daß trotz der Integration über die verschiedenen Richtungen der aus den Atomen herausgeworfenen Elektronen die Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ noch eine Unregelmäßigkeit in der Absorption verursacht, wenn sie ganz außerhalb der Grenzfläche $\overline{W}$ liegt und $V_{\alpha\beta\gamma} \neq 0$ ist. Je kleiner ihr Abstand von der Grenzfläche ist, um so dichter liegt die Unregelmäßigkeit bei der Hauptkante, um im Falle der Berührung mit ihr zusammenzufallen. Die Diskontinuitätsebenen endlich, welche die Grenzfläche $\overline{W}$ schneiden, werden in der Absorption keine merkbaren Unregelmäßigkeiten verursachen.

Aus den Gleichungen (19), (20) und (21) sieht man, daß die Unregelmäßigkeit eine Breite von der Größenordnung $5\,\Delta = 5\,|V_{\alpha\beta\gamma}|$ hat. Was den Wert $f(W_{\min})$ betrifft, so hängt dieser von der Richtungsverteilung der Elektronen ab. Beim Arbeiten mit einem mikrokristallinen Aggregat und unpolarisierter Röntgenstrahlung, wie es meistens der Fall ist, werden die Elektronen über alle Richtungen gleichmäßig verteilt sein; d. h. aber, daß die Wahrscheinlichkeit eines Winkels zwischen ϑ_0 und $\vartheta_0 + d\,\vartheta_0$ gleich $\sin\vartheta_0 d\,\vartheta_0$ ist, wenn wir zugleich mit der Störung $\alpha\beta\gamma$ auch die Störung $-\alpha-\beta-\gamma$ berücksichtigen. Aus Gleichung (12) folgt

$$\sin\vartheta_0 d\vartheta_0 = \frac{1}{2}\left[\frac{h^2(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)}{8\mu d^2 W_0^3}\right]^{1/2} dW_0 = f(W_0)\,dW_0,$$

oder nach Gleichung (14)

$$f(W_0) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{W_{\min}}{W_0^3}}, \quad f(W_{\min}) = \frac{1}{2\,W_{\min}}. \tag{22}$$

Bei Benutzung eines Einkristalls und von polarisierter Röntgenstrahlung, wobei die Elektronen hauptsächlich in der Richtung des elektrischen Vektors austreten, wird die Verteilung natürlich anders.

§ 3. Die Deutung der einzelnen Maxima und Minima in der Feinstruktur der Absorptionsbanden. Im vorigen Paragraphen haben wir nicht nur gezeigt, daß jede Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ eine Unregelmäßigkeit im Absorptionsverlauf verursacht, wenn sie ganz außerhalb der Grenzfläche $\overline{W}$ zwischen dem besetzten und unbesetzten Teil des abc-Raumes liegt und überdies $V_{\alpha\beta\gamma} \neq 0$ ist, sondern wir haben auch die Lage dieser Unregelmäßigkeit bestimmt. Es ergibt sich nun die Aufgabe, den Zusammenhang zwischen den experimentellen Feinstrukturbildern und der eben beschriebenen Theorie herzustellen. Hierbei sind folgende wesentlichen Punkte zu beachten:

1. Bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse werden die Abstände der einzelnen Maxima und Minima in der Absorption meist von der Hauptkante aus gemessen. Um sie aber mit der Theorie vergleichen zu können, sind sie auf das Nullniveau des Potentials zu beziehen, wie wir es im vorhergehenden definiert haben. Wir müssen also noch den Energieunterschied $\overline{W}$ zwischen Hauptkante und Nullniveau ermitteln. Dies ist aus rein experimentellen Daten möglich. Denn erstens weiß man aus Messungen über Elektronenreflexion[1]), wie tief das mittlere Potential im Kristall unterhalb des Potentials im Außenraum liegt. Zweitens kennt man

[1]) Siehe z. B. E. Rupp, Ann. d. Phys. **5**, 453, 1930.

aus dem photoelektrischen Effekt und der thermionischen Austrittsarbeit die Energie, die nötig ist, um die energiereichsten Elektronen aus dem Kristall zu entfernen. Der Unterschied beider Größen ist aber gerade der gewünschte Abstand $\overline{W}$ der Hauptkante vom Nullniveau des Potentials. Er beträgt z. B. bei Kupfer 11 Volt und ist zu den von der Hauptkante aus gemessenen Abständen der Feinstruktur zu addieren.

2. Was die Theorie selbst betrifft, so haben wir verschiedentlich betont, daß die Resultate des letzten Paragraphen nur insofern quantitativ zutreffen, als die Elektronen schon weitgehend als frei betrachtet werden dürfen, während sie qualitativ natürlich auch dann bestehen bleiben, wenn diese Annahme nicht mehr sehr gut erfüllt ist. Inwieweit sie in unmittelbarer Nähe der Hauptkante zutrifft, kann man sich mit Hilfe des soeben für Kupfer mitgeteilten Zahlenwertes $\overline{W} = 11$ Volt deutlich machen. Cu kristallisiert kubisch flächenzentriert, hat also in der Gitterzelle vier Atome. Die Gitterkonstante beträgt 3,60 Å. Berücksichtigt man, daß jedes Atom 29 Elektronen enthält, die Größe N in Gleichung (11) also den Wert 116 hat, so ergibt sich hiermit $\overline{W} = 67$ Volt. Der experimentelle Wert von $\overline{W}$ liegt also 56 Volt tiefer als der für freie Elektronen gültige Wert. Dies ist auch begreiflich, denn die Energien der Zonen innerhalb der Grenzfläche $\overline{W}$ sind ja teilweise wegen des großen negativen Potentials in der Kernnähe zu Röntgentermen geworden, d. h. sie haben sogar stark negative Werte angenommen. Da die Abweichungen der Energiewerte von denen freier Elektronen mit zunehmender Energie sehr schnell kleiner werden, ist 56 Volt eine obere Grenze für die Genauigkeit, mit der aus Gleichung (14) die Lage der Unregelmäßigkeiten bestimmt werden kann, welcher nur in unmittelbarer Nähe der Hauptkante eine Bedeutung zukommt.

3. Es ist schließlich im Auge zu behalten, daß die hier gegebene Theorie Energieveränderungen der Elektronen, wie sie durch ihre Wechselwirkung entstehen, nicht berücksichtigt. Auch die Schwankungen in der Gitterkonstante infolge der Temperaturbewegung der Kerne haben wir nicht in Rechnung gezogen. Beide Umstände bewirken eine Abrundung und Verbreiterung des Hügels und der Mulde, die jede Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ nach Fig. 3b im Absorptionsverlauf hervorbringt.

Zur Deutung der experimentellen Kurven kommen von den Wertetripeln $\alpha\beta\gamma$ die niedrigsten nicht in Betracht, da die betreffenden Diskontinuitätsebenen die Grenzfläche $\overline{W}$ schneiden. Ferner sind für gewisse $\alpha\beta\gamma$ die $V_{\alpha\beta\gamma}$ wegen der Symmetrieeigenschaften des Kristalls in vielen Fällen gleich Null. Beim Cu sind z. B. nur die Wertetripel $\alpha\beta\gamma$ zu berück-

Tabelle 1.

$\alpha\beta\gamma$	S	W_{min} Volt	r	$\alpha\beta\gamma$	S	W_{min} Volt	r
422	24	69	12	733	67	194	12
333	27	78	4	644	68	197	12
511			12	820			12
440	32	93	6	660	72	208	6
531	35	101	24	822			12
442	36	104	12	555	75	217	4
600			3	751			24
620	40	116	12	662	76	220	12
533	43	124	12	840	80	231	12
622	44	127	12	753	83	240	24
444	48	139	4	911			12
551	51	148	12	842	84	243	24
711			12	664	88	254	12
640	52	150	12	931	91	263	24
642	56	162	24	844	96	278	12
553	59	170	12	771	99	287	12
731			24	755			12
800	64	185	3	933			12

sichtigen, für welche $\alpha^2+\beta^2+\gamma^2 \geqq 24$ ist und außerdem α, β, γ alle drei entweder gerade oder ungerade sind. In Tabelle 1 sind diese Wertetripel nebst der Summe $S=\alpha^2+\beta^2+\gamma^2$ angegeben. Da für Cu $h^2/8\mu d^2=2{,}89$ Volt ist, kann man die zugehörigen W_{min} nach Gleichung (14) leicht berechnen, und findet die in der dritten Spalte angegebenen Werte. Schließlich bringt die letzte Spalte die Häufigkeit r, mit der die Diskontinuitätsebenen $\alpha\beta\gamma$ im Kristall auftreten, wenn man noch die Möglichkeit der Permutation und des Vorzeichenwechsels von α, β, γ in Betracht zieht.

Die Breite der Unregelmäßigkeit, die eine Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ verursacht, beträgt nach den Gleichungen (19), (20) und (21) ungefähr $5\,|V_{\alpha\beta\gamma}|$, ihre Höhe $2\,k(W_{min})\,f(W_{min})\,|V_{\alpha\beta\gamma}|$, d. h. nach den Gleichungen (22) und (14) $k(W_{min})\,|V_{\alpha\beta\gamma}|/W_{min}$. Bei Nickel, das dem Kupfer im periodischen System voraufgeht und im selben Gittertypus kristallisiert, findet Bethe[1]), daß die Werte von $|V_{\alpha\beta\gamma}|$ mit zunehmendem S gleichmäßig abnehmen, und zwar von 4,25 Volt für $S=24$ bis 1,16 Volt für $S=99$. Man sieht also, warum die Schwankungen in der Absorption mit zunehmender Entfernung von der Hauptkante kleiner werden müssen. Mit Hilfe der eben erwähnten Zahlen ergibt sich ihre absolute Größe in der Nähe der Hauptkante zu einigen Prozent des Absorptionskoeffizienten, was mit den Resultaten der experimentellen Untersuchungen in Einklang ist. Tabelle 1 zeigt ferner, daß die Werte von W_{min}, bei denen eine Unregel-

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.

mäßigkeit auftritt, viel zu dicht liegen, um einzeln zur Geltung zu kommen. Wir haben deshalb in Fig. 4a als Abszisse von rechts nach links die Größe S abgetragen und bei denjenigen Werten von S, wo eine Diskontinuität auftritt, ein Rechteck von der Breite 2 und der Höhe r eingezeichnet. Man

Fig. 4a.

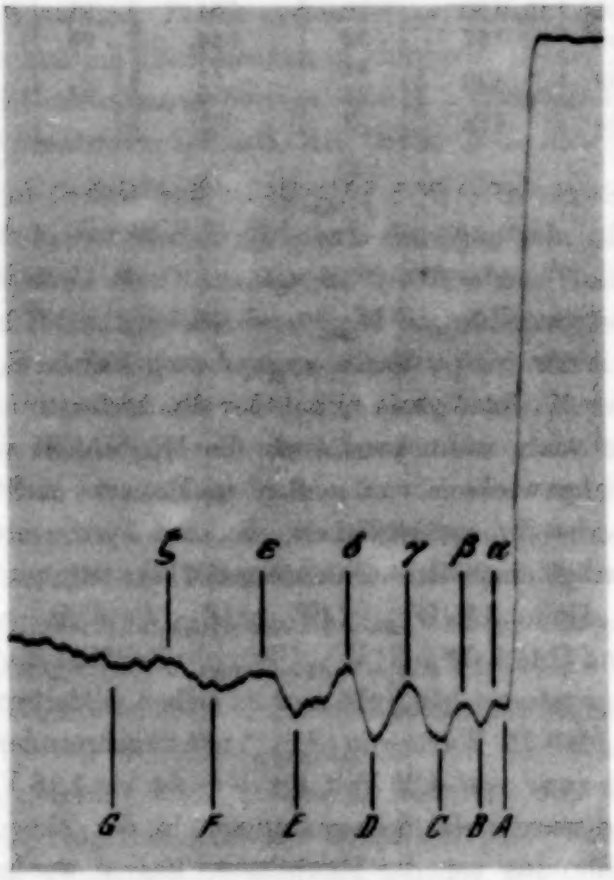


Fig. 4b.

sieht aus diesem Diagramm, daß die Diskontinuitäten in der Nähe gewisser Werte S zahlreich, in der Nähe anderer Werte selten sind. Die Häufungsgebiete haben wir $B - \beta$, $C - \gamma$, $D - \delta$ und $E - \varepsilon$ genannt. Die ungefähren Energiewerte ihrer Schwerpunkte sind in der ersten Zeile von Tabelle 2

in Volt angegeben. An der Seite kleinerer Energie eines jeden dieser Punkte muß ein Maximum der Absorption, an der Seite größerer Energie ein Minimum der Absorption auftreten. Zum Vergleich haben wir in Fig. 4b den experimentellen Verlauf der Absorption bei der K-Kante von Kupfer nach Coster und Veldkamp (l. c.) abgebildet. (Die Richtung zunehmender Absorption zeigt nach unten.) Die zweite Zeile von Tabelle 2 gibt die Mittelwerte der Energie zusammengehöriger Maxima und Minima in Volt. Wie man sieht, erhält man eine ganz befriedigende Übereinstimmung, sobald man sich einigermaßen von der Hauptkante entfernt. Interessant ist auch die Tatsache, daß E ziemlich breit ist, entsprechend der großen Breite des Gebiets $E - \varepsilon$ in Fig. 4a.

Tabelle 2.

	Hauptkante Volt	$B-\beta$ Volt	$C-$ Volt	$D-\delta$ Volt	$E-\varepsilon$ Volt
Theoretisch . .	67	75	107	165	228
Experimentell .	11	59	106	168	246

Tabelle 3.

$\alpha\beta\gamma$	S	W_{min} Volt	r	$\alpha\beta\gamma$	S	W_{min} Volt	r
321	14	64	24	620	40	184	12
400	16	74	3	541	42	193	24
330	18	83	12	622	44	202	12
411			6	631	46	212	24
420	20	92	12	444	48	221	4
332	22	101	12	543	50	230	24
422	24	110	12	550			6
431	26	120	24	710			12
510			12	640	52	239	12
521	30	138	24	552	54	248	12
440	32	147	6	633			12
433	34	156	12	721			24
530			12	642	56	258	24
442	36	166	12	730	58	267	12
600			3	651	62	285	24
532	38	175	24	732			24
611			12				

Tabelle 4.

	Hauptk. Volt	$B-\beta$ Volt	$C-\gamma$ Volt	$D-\delta$ Volt	ε Volt	$E-\zeta$ Volt	$F-\eta$ Volt
Theoretisch . .	62	66	92	122	140	180	255
Experimentell	11	63	94	126	144	193	270

Wir bringen nun die analogen Daten für Eisen. Das Feinstrukturbild sieht hier so verschieden aus, weil sich beim körperzentrierten Gittertyp nur zwei Atome in der Gitterzelle befinden. Der minimale Wert von S ist hier 14, und nur diejenigen Wertetripel $\alpha\beta\gamma$ kommen in Betracht, für die $\alpha+\beta+\gamma$ eine gerade Zahl ist. Wir stellen sie in Tabelle 3 mit den zugehörigen Werten von S, $W_{\min}$ und r zusammen. Fig. 5a ist auf dieselbe Weise wie Fig. 4a erhalten, während Fig. 5b die experimentelle Kurve nach Coster und Veldkamp (l. c.) wiedergibt. In Tabelle 4 sind die Mittelpunkte zusammengehöriger Maxima und Minima nach der Theorie und dem Experiment in Volt eingetragen, wobei $h^2/8\,\mu d^2$ mit der Gitterkonstante 3,86 Å den Wert 4,60 hat, während zu den von der Hauptkante aus gemessenen Abständen der Maxima und Minima 11 Volt addiert wurde.

Fig. 5a.

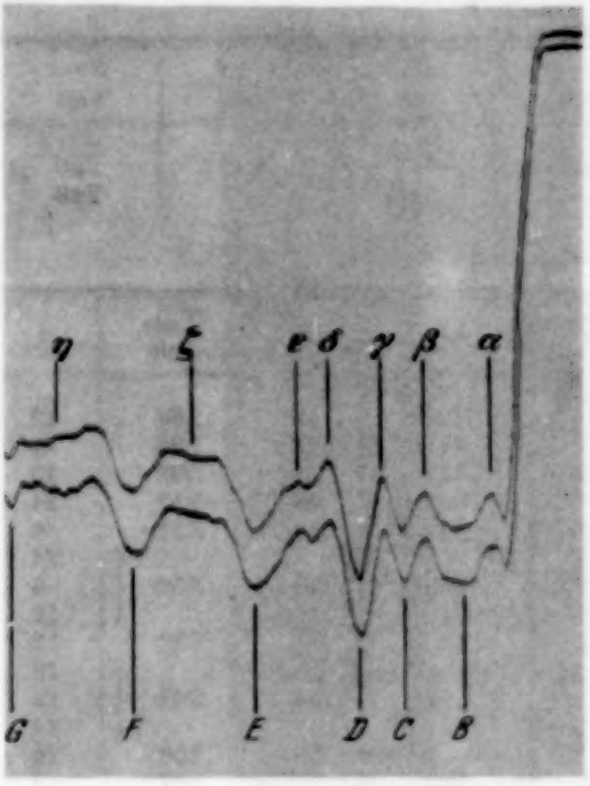


Fig. 5b.

Zusammenfassend können wir sagen, daß eine Zuordnung der Maxima und Minima in den experimentellen Kurven zu einzelnen Diskontinuitätsebenen $\alpha\beta\gamma$ nicht möglich ist. Wir müssen sie vielmehr der unregelmäßigen Verteilung der Energiewerte (14) auf der Energieachse zuschreiben.

Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit Groningen.

Bemerkung zur Theorie schnell schwingender Ladungen.

Von **Guido Beck** in Leipzig.

(Eingegangen am 30. Januar 1932.)

Es wird das Modell eines relativistischen, linearen Oszillators diskutiert und gezeigt, daß nach den bisherigen Ansätzen seine Strahlungsdämpfung als kleiner Effekt anzusehen ist. Zum Vergleich werden die experimentellen Resultate über die harte Be-Strahlung herangezogen.

§ 1. Problemstellung. Einige Erscheinungen legen den Gedanken nahe, daß auch die im Kern gebundenen Elektronen auf Grund eines gequantelten Modells behandelt werden können. Die Annahme diskreter Quantenzustände ist jedoch theoretisch nur so lange gerechtfertigt, als die Strahlungsdämpfung, welche das bewegte Teilchen erfährt, so gering ist, daß sie in erster Approximation vernachlässigt werden kann. Im Bereich der Atomhülle ist diese Voraussetzung in sehr hohem Maße erfüllt. Die Frage hingegen, wie weit im Kern die Strahlungsdämpfung eine Rolle spielt, ist bisher quantitativ noch nicht untersucht worden. Will man durch Einführung eines statischen Potentials in die relativistische Wellengleichung ein Modell konstruieren, welches den Verhältnissen im Kern nahekommt, so stößt man für die Behandlung der Elektronen auf die bekannte, von Klein diskutierte Schwierigkeit. Wohl ist es aber möglich, durch Anwendung eines hinreichend intensiven, homogenen Magnetfeldes ein Modell anzugeben, welches wenigstens nach zwei Raumdimensionen hin beliebig klein gemacht werden kann[1]). Auf Grund dieser Tatsache gelingt es nun leicht, ein eindimensionales, relativistisches Modell anzugeben, welches als relativistische Verallgemeinerung des harmonischen Oszillators anzusehen ist. Dieses Modell gestattet auf Grund der bestehenden Ansätze die Verhältnisse bei sehr hohen Schwingungszahlen und entsprechend kleinen Dimensionen zu übersehen. Der Vergleich mit den wenigen bisher bekannten Erscheinungen, welche auf Schwingungen von Kernelektronen zurückgeführt werden müssen, ergibt qualitative Übereinstimmung mit dem Verhalten des relativistischen Oszillators, insbesondere die Existenz diskreter Elektronenzustände, scheint jedoch hinsichtlich der quantitativen Berechnung der Strahlungsdämpfung noch Unstimmigkeiten zu zeigen.

---

[1]) Vgl. I. I. Rabi, ZS. f. Phys. **49**, 507, 1928.

I. Der relativistische Oszillator.

§ 2. Das mechanische Modell. Wir betrachten zunächst ein Diracsches Elektron im homogenen Magnetfeld. Die Richtung des Feldes H soll in der z-Richtung liegen, das Vektorpotential des Feldes sei $A_y = -H \cdot x$. Es gelten dann die Diracschen Gleichungen:

$$\frac{2\pi i}{h}\left(\frac{W}{c} - mc\right)\psi_\alpha + \frac{\partial \psi_\delta}{\partial x} - i\left(\frac{\partial \psi_\delta}{\partial y} - \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}Hx\,\psi_\delta\right) + \frac{\partial \psi_\gamma}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{2\pi i}{h}\left(\frac{W}{c} - mc\right)\psi_\beta + \frac{\partial \psi_\gamma}{\partial x} + i\left(\frac{\partial \psi_\gamma}{\partial y} - \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}Hx\,\psi_\gamma\right) - \frac{\partial \psi_\delta}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{2\pi i}{h}\left(\frac{W}{c} + mc\right)\psi_\gamma + \frac{\partial \psi_\beta}{\partial x} - i\left(\frac{\partial \psi_\beta}{\partial y} - \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}Hx\,\psi_\beta\right) + \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{2\pi i}{h}\left(\frac{W}{c} + mc\right)\psi_\delta + \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x} + i\left(\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial y} - \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}Hx\,\psi_\alpha\right) - \frac{\partial \psi_\beta}{\partial z} = 0.$$

W bezeichne dabei die Energie des Elektrons. Wir nehmen nun an, daß die Wellenfunktionen von y und z nicht abhängen. Die erste und die vierte Gleichung ebenso wie die zweite und dritte bilden dann zwei voneinander unabhängige Paare. Wir wollen im folgenden nur das erste Paar verwenden[1]):

$$\left.\begin{aligned}\frac{2\pi i}{h}\left(\frac{W}{c} - mc\right)\psi_\alpha + \frac{\partial \psi_\delta}{\partial x} - \frac{2\pi e}{hc}Hx\,\psi_\delta = 0,\\ \frac{2\pi i}{h}\left(\frac{W}{c} + mc\right)\psi_\delta + \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x} + \frac{2\pi e}{hc}Hx\,\psi_\alpha = 0.\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Wir wollen auf die allgemeine Lösung der Gleichungen (1) nicht eingehen, da die Lösungen solcher Gleichungen bereits bei Rabi vollständig diskutiert sind, und begnügen uns mit der Angabe der beiden energetisch tiefsten Zustände. Die Eigenwerte von (1) sind durch

$$\frac{W^2}{c^2} - m^2c^2 = j \cdot \frac{h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{2}{D^2}, \quad j = 0, 1, 2, \ldots \tag{2}$$

gegeben, wobei wir an Stelle von H von jetzt an $D = \sqrt{\frac{hc}{2\pi e H}}$ als variablen Parameter verwenden wollen. Die Eigenfunktionen der beiden tiefsten Zustände sind:

Für $j = 0$

$$\psi_\alpha = N_0 e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{D}\right)^2} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} W_0 t}, \quad \psi_\delta = 0, \quad N_0 = \frac{1}{\sqrt{D \cdot \sqrt{\pi}}}. \tag{3}$$

---

[1]) In der Diracschen Theorie entspricht diese Wahl dem Falle, daß Magnetfeld und Spin gleichgerichtet sind.

Für $j = 1$

$$\left.\begin{aligned} \psi_a &= -N_1 \cdot \frac{2\pi i}{h}\left(\frac{W_1}{c} + mc\right) x \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{D}\right)^2} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} W_1 t}, \\ \psi_b &= N_1 e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{D}\right)^2} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} W_1 t}, \\ N_1 &= \frac{1}{\sqrt{D\sqrt{\pi}}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} D^2 \frac{4\pi^2}{h^2}\left(\frac{W_1}{c} + mc\right)^2}}. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Die Faktoren N_0 und N_1 normieren die Eigenfunktionen in üblicher Weise auf Eins.

Wir wollen nun die Herleitung unserer Beziehungen aus den Diracschen Gleichungen vergessen und definieren durch (1) einen relativistischen, linearen Oszillator. Aus (3) und (4) entnimmt man leicht die Bedeutung unseres Parameters D, welcher die mittlere „Elongation" unseres Oszillators darstellt.

Setzt man $W = m \cdot c^2 + E$ und nimmt man $E \ll m \cdot c^2$ an, so wird nach (2)

$$E = m \cdot c^2 \cdot \left(\frac{\Lambda}{D}\right)^2 \cdot j,$$

wobei $\Lambda = \frac{h}{2\pi mc}$ die Comptonsche Wellenlänge bezeichnet. Wir erhalten demnach einen harmonischen Oszillator mit äquidistanten Termwerten. Man überzeugt sich leicht, daß auch die Eigenfunktionen in diesem Grenzfall sehr nahe mit den Hermiteschen Polynomen verwandt sind. Auffällig ist es, daß unser Oszillator keine Nullpunktsenergie besitzt[1]). Weiter ist zu beachten, daß unsere Annahme $E \ll m \cdot c^2$ äquivalent mit $\Lambda \ll D$ ist.

Im weiteren interessieren wir uns nun ausschließlich für den entgegengesetzten Grenzfall, $W \gg m \cdot c^2$. In diesem Falle wird

$$W_0 = m \cdot c^2, \quad W_{j>0} = \sqrt{2j}\,\frac{hc}{2\pi D} = mc^2 \frac{\Lambda}{D} \cdot \sqrt{2j}. \quad (5)$$

Dieser Grenzfall ist demnach realisiert, wenn $D \ll \Lambda$ ist, was für die Korndimensionen durchweg zutrifft. Ferner bemerken wir, daß für den von uns betrachteten tiefsten Übergang $j = 1 \to 0$

$$h \cdot \nu = \frac{hc}{\sqrt{2}\pi D}, \quad \text{d. h.} \quad \lambda = \sqrt{2}\pi \cdot D. \quad (6)$$

[1]) Es sei bemerkt, daß es leicht möglich gewesen wäre, zu einem Oszillator mit Nullpunktsenergie zu gelangen, wenn wir anstatt von den Diracgleichungen von der ursprünglichen Schrödingerschen relativistischen Wellengleichung ausgegangen wären.

Man erkennt leicht, daß (6) nur einen Spezialfall der korrespondenzmäßig ohne weiteres verständlichen allgemeinen relativistischen Beziehung

$$\lambda \geqslant 2\pi x_{ik}$$

darstellt, wobei x_{ik} das Matrixelement der dem betreffenden Übergang zugeordneten Koordinate bezeichnet.

§ 3. Das Strahlungsfeld des Oszillators. Wir fragen nun nach der Ausstrahlung, welche einem Übergang unseres Oszillators zuzuschreiben ist. Dabei haben wir zunächst zu beachten, daß in unserem Falle die Modelldimensionen mit der emittierten Wellenlänge vergleichbar sind, so daß wir uns nicht mit der Betrachtung der Dipolstrahlung begnügen dürfen. Wir verwenden zur Berechnung des Strahlungsfeldes die von Klein angegebene korrespondenzmäßige Methode. Über die Berechtigung dieser Rechnungsweise wird weiter unten noch die Rede sein.

Nach Klein bilden wir zunächst die dem betrachteten Übergang zugeordneten Stromkomponenten

$$S_0 = e\{|\psi_\alpha|^2 + |\psi_\beta|^2\}, \quad S_1 = e\{\psi_\alpha \bar{\psi}_\delta + \psi_\delta \bar{\psi}_\alpha\}.$$

Diese Komponenten sind nach (3) und (4) in der uns interessierenden Näherung gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} S_0 &= e \cdot \sqrt{\frac{4}{\pi}}\,\frac{x}{D^2}\,e^{-\left(\frac{x}{D}\right)^2} \sin 2\pi\nu t, \\ S_1 &= e \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{D}\,e^{-\left(\frac{x}{D}\right)^2} \cos 2\pi\nu t. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Aus (7) berechnen sich die Feldpotentiale in bekannter Weise als retardierte Potentiale

$$V = \int \frac{S_0\left(t - \frac{r_{12}}{c}\right)}{r_{12}}\,dx, \quad A_1 = \int \frac{S_1\left(t - \frac{r_{12}}{c}\right)}{r_{12}}\,dx, \tag{8}$$

wo r_{12} die Entfernung vom Quellpunkt zum Aufpunkt bezeichnet. Da wir uns nur für die Ausstrahlung interessieren, können wir den Aufpunkt $(X, Y, Z) = (R, \Theta, \Phi)$ im Unendlichen annehmen und $r_{12} = R\left(1 - \frac{x \cdot X}{R^2}\right)$ $= R - \sin\Theta\cos\Phi \cdot x$ entwickeln. Eine kurze Rechnung ergibt

$$\left.\begin{aligned} V &= \sqrt{\frac{4}{\pi}}\,\frac{e \cdot \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{R}{c}\right)}{R} \int_{-\infty}^{+\infty} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\sin\Theta\cos\Phi\right) \cdot \frac{x}{D} \cdot e^{-\left(\frac{x}{D}\right)^2} d\left(\frac{x}{D}\right), \\ A_1 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{e \cdot \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{R}{c}\right)}{R} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\sin\Theta\cos\Phi\right) e^{-\left(\frac{x}{D}\right)^2} \cdot d\left(\frac{x}{D}\right) \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

und schließlich nach Auswertung der Integrale unter Beachtung von (6) und $\varkappa = \sin\Theta\cos\Phi$

$$\left.\begin{aligned} V &= \sqrt{2}\,\varkappa\, e^{-\frac{\varkappa^2}{2}}\,\frac{e\cdot\cos 2\pi\,\nu\left(t-\frac{R}{c}\right)}{R}, \\ A_1 &= \sqrt{2}\,e^{-\frac{\varkappa^2}{2}}\,\frac{e\cdot\cos 2\pi\,\nu\left(t-\frac{R}{c}\right)}{R}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Dies ist das Strahlungsfeld des relativistischen Oszillators. Es unterscheidet sich nur durch einen konstanten Faktor und durch den Richtungsfaktor $e^{-\frac{\varkappa^2}{2}}$ vom Strahlungsfeld eines klassischen Dipols.

Um die gesamte Ausstrahlung zu bestimmen, vergleichen wir (10) mit einem klassischen Dipol vom Moment $e\cdot\sqrt{2}\,\frac{c}{2\pi\nu}$. Man überzeugt sich leicht, daß der Poyntingsche Vektor dieser zugeordneten Dipolstrahlung sich nur um einen Faktor $e^{-\varkappa^2}$ vom durch (10) bestimmten Energiefluß unterscheidet, und erhält nach bekannten Formeln für den zeitlichen Mittelwert

$$\overline{\mathfrak{S}} = \frac{e^2\nu^2}{cR^2}\sin^2\Theta\, e^{-\cos^2\Theta}, \tag{11}$$

wobei wir uns zur Vereinfachung der Rechnung für einen Augenblick das Koordinatensystem so gedreht denken, daß der Oszillator in der z-Richtung schwingt ($\varkappa = \cos\Theta$). Nach Integration über die Kugelfläche resultiert

$$\frac{dW}{dt} = \int\!\!\int \overline{\mathfrak{S}}\, R^2\, d\Phi \sin\Theta\, d\Theta \cong \sqrt{\frac{\pi}{4}}\,\frac{2\pi e^2}{c}\,\nu^2$$

und daraus die Dämpfungskonstante unseres Oszillators

$$\varepsilon = \frac{1}{W}\frac{dW}{dt} = \sqrt{\frac{\pi}{4}}\,\frac{2\pi e^2}{hc}\,\nu. \tag{12}$$

(12) ist mit den entsprechenden Koeffizienten des klassischen Oszillators

$$\varepsilon = \frac{8\pi^3 e^2}{3c}\,\frac{\nu^2}{mc^2} \tag{13}$$

zu vergleichen. Man erkennt, daß sich der Einfluß der Relativität in einer Verringerung des Anstiegs von ε mit der Frequenz äußert. Größenordnungsmäßig kann man (12) aus (13) erhalten, indem man im Nenner von (13) die Ruheenergie $m\cdot c^2$ durch die Gesamtenergie $W = h\nu$ ersetzt.

Numerisch bemerkt man, daß wegen $\frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137}$ die Abklingzeit unseres Oszillators im Grenzfall etwa 100 Schwingungen der emittierten

Welle umfaßt. Die durch Ausstrahlung bewirkte Dämpfung beträgt daher nach unserer Rechnung auch im relativistischen Grenzfall nur etwa 1% der wirkenden Kräfte.

§ 4. Diskussion und Kritik der Rechnung. Man erkennt aus den oben gegebenen Betrachtungen, daß eine formale relativistische Verallgemeinerung des Oszillatormodells möglich ist. Weiter sieht es so aus, als ob die Abschätzung der Strahlungsdämpfung des Modells unsere Behandlungsweise vollkommen rechtfertige. Nichtsdestoweniger bestehen gegen die hier gegebenen Betrachtungen eine Reihe von ernsten Einwänden, welche nun besprochen werden sollen.

Der erste Einwand bezieht sich darauf, daß unser Modell eindimensional ist und daß ferner die in Gleichung (1) eingehende „Potentialfunktion" rein formal eingeführt wurde. Eine Interpretation dieser Funktion in Analogie zu einem statischen Potential ist — außer im Grenzfall langsamer Schwingungen — nicht möglich. Die Kräfte, welche ein relativistisches Modell — zunächst rein formal — bestimmen, müssen daher von wesentlich anderem Typus sein als die uns bisher bekannten. Will man daher die Kernelektronen durch ein relativistisches Quantenmodell beschreiben, so wird es notwendig sein, eine physikalisch anschauliche Interpretation von Kräften dieser Art zu gewinnen.

Aus (2) erkennt man ferner, daß unser Modell — wie jedes andere relativistische Modell — auch negative Eigenwerte besitzt. Im Falle langsamer Schwingungen ist es möglich, sich praktisch auf die Betrachtung der positiven Eigenwerte allein zu beschränken. Es ist fraglich, ob und in welcher Weise ein derartiges Vorgehen auch in unserem Grenzfall gerechtfertigt ist. Wenn sich das unserem Modell zugrunde liegende mechanische Bild als zutreffend erweisen sollte, so muß jedenfalls die Behandlung der Strahlungsübergänge, welche bisher auch Übergänge zu negativen Energien zuläßt, merklich modifiziert werden. Dieser Umstand ist bereits geeignet, unser Vertrauen zur in § 3 gegebenen Ableitung zu erschüttern.

Schließlich kann noch ein anderer Einwand gegen die Verwendung der korrespondenzmäßigen Kleinschen Methode zur Berechnung der Ausstrahlung erhoben werden. Wir wissen, daß diese Methode für langsame Schwingungen zu richtigen Resultaten führt. Für Systeme, deren Dimensionen mit dem klassischen Elektronenradius $e^2/m \cdot c^2$ vergleichbar sind, müssen offenbar neuartige Verhältnisse auftreten. Es ist daher auch nicht anzunehmen, daß etwa die Ausstrahlung einer entsprechend bewegt gedachten, klassischen Punktladung ein besseres Bild der Verhältnisse

liefert. Wir möchten daher vermuten, daß unsere Betrachtungen für die Strahlungsdämpfung die richtige Größenordnung liefern, daß sie aber quantitativ nicht zuverlässig sind.

Wir wollen nun noch auf Grund der Beziehung (6) die Energiedifferenzen abschätzen, welche wir für die Quantenzustände unseres Modells zu erwarten haben, wenn wir für die Größe unseres Modells die bekannten Kerndimensionen annehmen. Wir kommen so zu Werten, welche zwischen 10 und 100 Millionen Volt liegen.

Aus unseren Betrachtungen folgt also, daß wir kaum in der Lage sind, auf Grund der Theorie etwas über das Verhalten der Kernelektronen mit Bestimmtheit vorherzusagen, daß die Theorie aber immerhin Anhaltspunkte für die Möglichkeit eines verhältnismäßig einfachen und übersichtlichen Verhaltens der Kernelektronen enthält. Wie weit in den Kernen diese Möglichkeit wirklich ausgenutzt erscheint, müssen wir versuchen, aus der Diskussion des bis heute vorliegenden Erfahrungsmaterials zu entnehmen.

II. Diskussion der Experimente.

§ 5. Die Be-γ-*Strahlung.* Es ist Bothe und Becker im Verlauf von Untersuchungen über die Anregung leichter Kerne zur Emission von γ-Strahlung durch Beschießung mit α-Strahlen gelungen, an Beryllium eine äußerst harte Strahlung nachzuweisen. Die Intensität dieser Strahlung ist von der Größenordnung der höchsten Atomzertrümmerungsausbeuten, die beobachtet werden konnten. Innerhalb gewisser Grenzen konnte Bothe auch die Anregungsfunktion der γ-Strahlung bei Variation der Einfallsgeschwindigkeit der α-Strahlen bestimmen und stellte fest, daß die Ausbeute bei einer bestimmten α-Strahlgeschwindigkeit ein Maximum erreicht, daß der Anregungsprozeß somit Resonanzcharakter besitzt. Die Bothe schen Ergebnisse konnten in Cambridge von Webster in allen Punkten bestätigt werden[1]). Wesentliche Fortschritte brachten in letzter Zeit die Arbeiten von I. Curie und F. Joliot. I. Curie stellte auf Grund von Absorptionsmessungen der Be-Strahlung fest, daß die Energie der Strahlung von der Größenordnung 20 Millionen Volt ist, nach den letzten Feststellungen dürfte dieser Wert eher zu niedrig als zu hoch angegeben sein. F. Joliot fand bei Bor ähnliche Verhältnisse wie bei Beryllium, doch ist die Strahlung bei Bor sowohl weicher als auch weniger intensiv als die an Beryllium

[1]) W. Bothe u. R. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930. Herrn Professor Chadwick und Herrn Webster bin ich für die Mitteilung und ausführliche Diskussion ihrer Resultate zu großem Dank verpflichtet.

gefundene. Schließlich zeigen die Experimente, daß die Berylliumstrahlung merklich homogen ist[1]).

Die Interpretation dieser Erscheinung bereitete bisher große Schwierigkeiten. Aus der hohen Energie der γ-Strahlung folgt nämlich, daß jeder Emissionsprozeß von einer Einfangung des auftreffenden α-Teilchens begleitet wird. Berechnet man nun die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein α-Teilchen von einer Potentialmulde beim Durchfliegen eingefangen wird, so erhält man Werte, die sehr viel kleiner sind als ein Tausendstel der beobachteten Ausbeuten. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man etwa versucht, mechanische Zwischenprozesse einzuschalten, an denen nur schwere positive Teilchen beteiligt sind. Nimmt man etwa an, ein anderes Teilchen, etwa ein Proton, werde durch den Einfangprozeß angeregt, so folgt, daß die strahlungslose Reemission des α-Teilchens viel wahrscheinlicher ist als die Rückkehr des angeregten Teilchens in den Grundzustand unter Emission von Strahlung.

Die Situation ändert sich jedoch, sobald man die Anwesenheit von Kernelektronen berücksichtigt. Wir wollen uns zunächst einmal über alle oben besprochenen prinzipiellen Bedenken hinwegsetzen und für das Elektron so argumentieren, als ob es sich in der Atomhülle befände. Erst nachträglich soll der Einfluß der Strahlungsdämpfung berücksichtigt werden. Wir nehmen also an, durch den Einfangprozeß werde ein Kernelektron in einen angeregten Zustand gehoben. Wenn nun die Ausstrahlungsgeschwindigkeit von derselben Größenordnung oder noch größer ist als die Wahrscheinlichkeit für die strahlungslose Reemission des α-Teilchens durch einen Augerprozeß, so können wir den bei Be beobachteten Prozeß verstehen.

Auf Grund der vorliegenden experimentellen Daten können wir nun die in Betracht kommenden Wahrscheinlichkeiten leicht abschätzen. Die Zeit, innerhalb der sich ein solcher Prozeß abspielen muß, ist durch die Zeit gegeben, die das auftreffende Teilchen braucht, um den Kern zu durchqueren, da wir ja wissen, daß größenordnungsmäßig jedes den Kern treffende Teilchen auch zur Reaktion beiträgt. Sei also T die Zeit, innerhalb deren eine Elektronenanregung bzw. eine Elektronenausstrahlung stattfindet, $r_0 = 5 \cdot 10^{-13}$ cm der Kernradius, $v_\alpha = 2 \cdot 10^9$ cm die Geschwindigkeit des α-Teilchens, so gilt

$$T \leqq \frac{r_0}{v_\alpha} = 0{,}5 \cdot 10^{-21} \text{ sec.} \tag{14}$$

[1]) I. Curie, C. R. **193**, 1412, 1931; F. Joliot, ebenda **193**, 1415, 1931. Herrn Prof. Joliot möchte ich auch hier für seine brieflichen Mitteilungen über seine Ergebnisse herzlich danken.

Ferner erkennt man, daß der Prozeß Resonanzcharakter besitzen muß, da er nur dann eintreten kann, wenn die Einfangenergie des α-Teilchens gerade mit der Anregungsenergie des Elektrons übereinstimmt. Die Resonanzbreite (größenordnungsmäßig etwa 1 Million Volt) gibt ein Maß für die Strahlungsverbreiterung des Elektronenniveaus.

Wir können nun das soeben diskutierte Verhalten mit dem Verhalten unseres relativistischen Oszillators vergleichen. Setzen wir $\lambda = 2\pi r_0$, so wird die Energie und die Lebensdauer

$$h \cdot \nu = 40 \cdot 10^6 \text{ e Volt},$$
$$T = 10^{-20} \text{ sec}.$$

Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der beobachteten Energie mit der berechneten ist so gut, daß wir in unserer Vermutung bestärkt werden, daß der mechanische Teil unserer den Oszillator betreffenden Überlegungen zum Teil der Wirklichkeit entspricht. Hingegen besteht für die Lebensdauer des angeregten Elektronenzustandes eine weitgehende Diskrepanz um einen Faktor, der mindestens 20 beträgt. Es ist kaum anzunehmen, daß dieser große Faktor allein auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß wir ein sehr schematisches Modell zugrunde gelegt haben. Vielmehr müßten wir vermuten, daß die Koppelung eines Elektrons mit dem Strahlungsfeld merklich größer ist, als dies die korrespondenzmäßige Kleinsche Methode erwarten läßt, wenn unsere Deutung zutrifft.

§ 6. Andere Experimente. Eine Möglichkeit, unsere Abschätzung der Energieterme der Kernelektronen nachzuprüfen, besteht darin, daß man den Unterschied der Packungsenergien zweier Kerne mißt, welche sich nur um zwei Elektronen unterscheiden (isobare Kerne). Im übrigen zeigt der Gang der bereits bekannten Packungsenergien, daß (6) die Größenordnung der in Betracht kommenden Energien richtig wiedergibt, daß aber die numerischen Werte möglicherweise um einen Faktor 2 oder 3 niedriger sind als die aus (6) resultierenden.

Schließlich ist hier noch auf die anomale Absorption harter γ-Strahlen in schweren Kernen hinzuweisen, welche nach einer Bemerkung von Landau ebenfalls auf das Verhalten der Kernelektronen zurückgeführt werden muß. Nehmen wir an, daß die zusätzliche Absorption ganz oder zum größten Teil auf eine kohärente Kernstreuung zurückzuführen ist, so können wir leicht nachrechnen, daß wir für die Kernelektronen Elongationen annehmen müßten, die ein Mehrfaches des Kernradius betragen, wenn wir die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel zugrunde legen. Da

jedoch eine konsequente Dispersionstheorie für ein relativistisches Modell zurzeit noch nicht vorliegt, kann ein endgültiges Urteil über diesen Punkt nicht abgegeben werden. Es scheint jedoch, daß die relativistische Behandlung das Übel eher vergrößern als verkleinern wird. Wir haben vielleicht auch hierin einen Hinweis auf die neuartige Koppelung zwischen Elektron und Strahlungsfeld zu erblicken.

§ 7. Über ein die Strahlungsdämpfung betreffendes Experiment. Wir betrachten wieder den oben diskutierten Prozeß, den wir zur Deutung der Berylliumstrahlung herangezogen haben. Bei diesem Prozeß trifft ein α-Teilchen von bestimmter, meßbarer Energie einen ebenfalls vollkommen definierten Kern. Das α-Teilchen wird eingefangen und es entsteht ein neuer, wieder vollkommen definierter Kern. Außerdem wird ein γ-Quantum ausgesandt, dessen Energie wiederum gemessen werden kann. An der Aussendung des γ-Quantums ist ein Kernelektron insofern beteiligt, als es im Verlauf des Prozesses angeregt wird und hierauf wieder in den Grundzustand zurückfällt. Es sei ferner angenommen, daß die Einfallsenergie der α-Teilchen innerhalb der Resonanzbreite des Elektronenzustandes liege. Da die Resonanzenergie eine Breite von etwa 1 Million Volt besitzt, ist dies leicht zu realisieren.

Für den Verlauf des Prozesses gibt es nun zwei Möglichkeiten:

a) Das ausgesandte γ-Quantum ist vollkommen scharf, d. h. so scharf, als die Energie des einfallenden α-Teilchens definiert ist. Dann ist die Energiebedingung erfüllbar:

$$\text{Energie } (\alpha) + \text{Energie } (Be_9) = \text{Energie } (\gamma) + \text{Energie } (C_{13}).$$

Man erkennt, daß in diesem Falle die Modelleigenschaften des am Prozeß wesentlich beteiligten Elektrons keine Rolle spielen.

b) Das ausgesandte γ-Quantum ist nicht vollkommen monochromatisch, seine Energie ist etwa im Bereich der durch die Dämpfung der Elektronenbewegung bestimmten Energieungenauigkeit unscharf. In diesem Falle ist der Energiesatz nicht für jeden individuellen Prozeß erfüllbar. Der Energiesatz wird im Bereich der Elektronendämpfungsbreite verletzt.

Es ist bekannt, daß Bohr schon vor längerer Zeit auf Grund der Messungen von Ellis und Wooster über die Energie der primären β-Strahlen radioaktiver Substanzen die Möglichkeit b) in Betracht gezogen hat.

§ 8. Folgerungen. Es ist nun zu untersuchen, ob die große empirische Strahlungsdämpfung einen Einfluß auf die prinzipielle Verwendung diskreter Energiewerte für Kernelektronen haben kann. Dies ist anscheinend nicht der Fall. Dafür spricht in erster Linie die experimentelle Andeutung

eines relativ scharfen Maximums in der Anregungsfunktion der Be-Strahlung[1]).

Ziehen wir die Möglichkeit b) in Betracht, so spricht auch die Homogenität der Be-Strahlung für unsere Annahme. Wäre in diesem Falle die Dämpfungszeit von derselben Größe wie die Schwingungsdauer der emittierten Welle

$$T \sim \frac{1}{\nu} \sim 10^{-22}\,\text{sec}, \tag{15}$$

so müßte die austretende Strahlung bereits merklich inhomogen sein. (15) gibt dann eine untere Grenze für T an und damit eine Grenze für die vergrößerte Koppelung zwischen Elektron und Strahlungsfeld. Wenn sich also die bisherigen experimentellen Andeutungen sicherstellen lassen, können wir vermuten, daß sich auch ein einzelnes Kernelektron noch in sinnvoller Näherung durch ein gequanteltes Modell darstellen läßt. Neuartige Abweichungen sind jedoch in der Größenordnung der Strahlungsdämpfung, welche einige Prozent betragen kann, zu erwarten.

Es ist zu hoffen, daß es möglich sein wird, durch Betrachtung relativistischer Quantenmodelle ein Modell zu finden, welches das Verhalten des Systems der Kernelektronen in gröbster Näherung beschreibt, und daraus auf die Kräfte zu schließen, welche in den Kernen wirksam sind.

Wir erkennen, daß die von Bohr betonten Schwierigkeiten einer exakten Theorie der Atomkerne in voller Schärfe bestehen bleiben müssen, daß aber diese Schwierigkeiten auch im Kern sich möglicherweise nur als verhältnismäßig kleine Abweichung von denjenigen Gesetzen äußern, welche das übrige Geschehen beherrschen. Diese Schwierigkeiten werden sich erst aufklären, bis es gelungen sein wird, die Strahlungsdämpfung ohne Voraussetzung des Energiesatzes quantitativ zu beherrschen und das eng damit verknüpfte Problem des relativistischen Mehrkörperproblems zu lösen.

Anmerkung bei der Korrektur. In einer soeben erschienenen Mitteilung[2]) diskutiert Chadwick auf Grund neuer Experimente die Möglichkeit,

[1]) Man könnte versucht sein, die Gestalt der Anregungsfunktion zur Gänze auf den Einfluß des Gamowschen Potentialberges zurückzuführen. Der Anstieg der Anregungsfunktion mit wachsender Geschwindigkeit der einfallenden Teilchen ist bestimmt so zu deuten. Der Potentialberg des Be-Kerns ist aber relativ niedrig, so daß das Resonanzmaximum kaum auf eine Resonanz mit einem virtuellen α-Niveau zurückgeführt werden kann (vgl. G. Beck, ZS. f. Phys. **62**, 331, 1930). Überdies müßte die Dämpfung des stark aperiodischen Prozesses eine solche Resonanz im kontinuierlichen Spektrum bereits zerstören. Immerhin bedarf die entscheidend wichtige Frage des Resonanzmaximums der Anregungsfunktion noch der weiteren experimentellen Klärung.

[2]) J. Chadwick, Nature **129**, 312, 1932.

daß es sich bei der Berylliumstrahlung um bisher nicht bekannt gewesene korpuskulare Strahlen (Neutronen) handelt. Wenn sich die Chadwicksche Hypothese als richtig erweisen sollte, so würden damit auch die in § 5 besprochenen Schwierigkeiten, welche dem Verständnis einer harten γ-Strahlung im Wege stehen, wegfallen.

In diesem Falle wäre ein direkter Vergleich der in I erhaltenen Resultate mit der Erfahrung einstweilen nicht möglich. Die in § 5 versuchte Deutungsmöglichkeit, welche immerhin zur Klarstellung der Verhältnisse beitragen mag, wäre dann natürlich hinfällig.

Leipzig, im Januar 1932.

Die Hyperfeinstruktur der Thallium-Bogenlinien.

Von **D. A. Jackson** in Oxford.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1932.)

Die Hyperfeinstruktur der wichtigeren Bogenlinien des Thalliums wurde mit einem reflektierenden Stufengitter hohen Auflösungsvermögens untersucht; als Lichtquelle diente eine elektrodenlose Entladung durch eine gekühlte Röhre, die Neon, Helium und Thallochlorid enthielt. Die grüne Linie erwies sich als ein Quartett, das aus zwei engen Dubletts ungleicher Intensität besteht; die ultraviolette Resonanzlinie ist ein Sextett, das aus drei engen Dubletts zusammengesetzt ist. Der Aufbau aus engen Dubletts wurde auch bei den Linien der diffusen Serie beobachtet. Diese Struktur kann man in Übereinstimmung mit Schüler und Keyston[1]) durch das Vorhandensein zweier Thalliumisotope erklären, die denselben Kernspin $^1/_2$ haben, deren Linien aber etwas gegeneinander verschoben sind.

Versuchsanordnung. Als stark auflösendes Instrument wurde ein reflektierendes Stufengitter aus geschmolzenem Quarz von Adam Hilger, London, benutzt, das mit einem Fabry-Perot-Etalon gekreuzt war. Die Stufengitterplatten waren 7 mm dick und der Abstand der Etalonplatten betrug 2,5 mm. Eine ausführliche Beschreibung des Stufengitters und seiner Justierung ist vom Verfasser an anderer Stelle gegeben worden[2]). Das Entladungsrohr war mit äußeren Elektroden versehen; es wurde mit einem Helium-Neongemisch von einigen Millimetern Druck gefüllt und enthielt außerdem eine geringe Menge destillierten Thallochlorids. Das Rohr bestand aus durchsichtigem, geschmolzenen Quarz; die Enden waren ungefähr 6 cm lang und 4 cm im Durchmesser; das mittlere Kapillarrohr war etwa 6 cm lang und hatte eine lichte Weite von etwa 6 mm. Dieses Entladungsrohr wurde durch einen Oszillator sehr hoher Frequenz erregt, der eine Leistung von etwa $^1/_2$ Kilowatt hatte; er ist schon beschrieben worden. Beim Einschalten trat die grüne Thalliumlinie stark auf und nach einigen Minuten hatten die Thalliumlinien die Helium- und Neonlinien fast ausgelöscht. Unter diesen Bedingungen waren die Thalliumlinien beträchtlich verbreitert, zeigten sogar Selbstumkehr. Wurde jedoch das Rohr durch kräftigen Luftzug gekühlt, so ließ sich die Temperatur so regulieren, daß die grüne Thalliumlinie ungefähr dieselbe Intensität besaß wie die grüne Heliumlinie. Dann war der Dampfdruck des Thallochlorids außerordentlich

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931.
[2]) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 508, 1930.

niedrig, und die Linien zeigten weder Selbstumkehr noch Verbreiterung. Die Linien aus diesem Rohre waren sehr hell und sehr schmal. Sie waren nicht breiter, als es sich theoretisch für eine Linie berechnet, die von einem Atom ausgesandt wird, dessen Atomgewicht bei 200 liegt und das bei der Temperatur der Entladungsröhre (etwa 50° C) strahlt. Dies entspricht $\lambda/d\lambda = 800000$. Das Auflösungsvermögen des Stufengitters betrug bei der Wellenlänge 3776 Å ungefähr 950000 und bei 5350 Å etwa 700000. Will man die Feinstruktur vollständig beobachten, so ist es unbedingt nötig, mit so hohem Auflösungsvermögen zu arbeiten. Die Abstände der beiden engen Dubletts, die die Linie 5351 bilden, betragen ungefähr 0,015 Å, und die der drei, die die Linie 3776 bilden, etwa 0,008 Å. Diese Linien haben sehr ungleiche Intensität, so daß man leicht einsieht, daß man die grüne Linie unmöglich mit einem geringeren Auflösungsvermögen als 500000 auflösen kann, während man für die Linie 3776 mindestens 800000 braucht. Schüler und Keyston, die mit einem Etalon arbeiteten, konnten die grüne Linie vollständig auflösen. Ihre Ergebnisse stimmen mit meinen vollständig überein, sowohl was die Intensität als was die Lage der Linien angeht. Aber bei den ultravioletten Linien konnten sie wegen des Abfalls des Reflexionsvermögens von Silber und dem dadurch bedingten schlechteren Auflösungsvermögen des Etalons die sehr engen Aufspaltungen nicht entdecken. Die Arbeit von Frisch über die Struktur der Resonanzlinien ist vollständig wertlos, da er ein Konkavgitter benutzte, dessen Auflösungsvermögen unter keinen Umständen höher als 250000 war.

Die Übereinstimmung meiner Ergebnisse mit denen von Schüler und Keyston ist um so wichtiger, als die in den beiden Arbeiten benutzten Lichtquellen ganz verschieden waren.

Tabelle 1 bringt die beobachteten Feinstrukturen; die dritte Spalte gibt die Abstände der Komponenten in Frequenzeinheiten, die vierte Spalte in Ångström; die Komponenten sind nach steigender Frequenz und abnehmender Wellenlänge geordnet. In den nächsten beiden Spalten folgen die relativen Intensitäten der Linien. Die erste von ihnen bringt die scheinbaren Intensitäten der Komponenten, wie sie in den Spektrogrammen beobachtet werden; diese müssen natürlich eine Korrektur wegen der Lage der Linie im Stufengitterspektrum erfahren; dies geschieht auf die Weise, wie sie in meiner Arbeit über die Struktur der Indiumlinien beschrieben wurde; die korrigierten Zahlen stehen in der letzten Spalte und stellen die wahren Intensitäten der Linien dar.

Fig. 1 und 2 geben die aufgenommenen Spektren der Linien 3776 und 5351 wieder. Bei den Linien 3529 und 3519 ist die Aufspaltung so

gering, daß die Aufnahmen sich nicht reproduzieren lassen, dagegen lassen sich die kleinen Abstände auf den Originalplatten leicht ausmessen.

Die Aufnahmen der Linie 5351 erfordern kaum eine Erklärung. Links ist das Spektrum, das mit dem Stufengitter allein aufgenommen ist, während rechts das Stufengitter mit einem Etalon vom Plattenabstand 2,5 mm gekreuzt wurde. Hieraus geht hervor, daß die Linie vier Komponenten A, a, B und b hat, während die beiden Linien B' und b' nur B und b in der

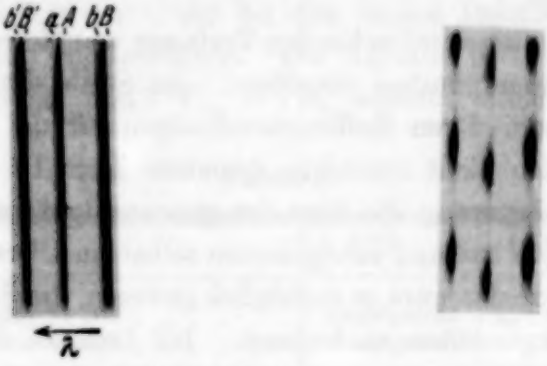


Fig. 1.

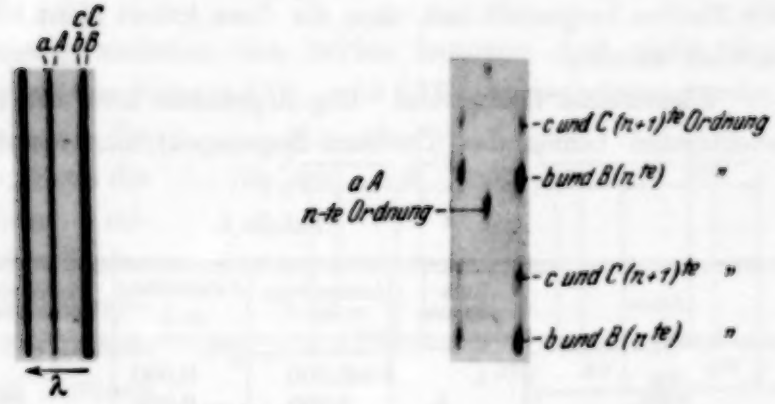


Fig. 2.

nächsten Gitterordnung sind; das geht daraus hervor, daß die Etalonstreifen auf diesen Linien in derselben Höhe liegen wie auf den Linien B und b.

Die Aufnahmen der Linie 3776 sind nicht so einfach. Der Wellenlängenunterschied der Komponenten b und c bzw. B und C hat zufällig gerade den Wert, daß die $(n+1)$te Ordnung von c und C die (n)te Ordnung von b und B überlagert; infolgedessen entspricht die einfache Linie b und B zwei aufeinanderfallenden Komponenten. Das zeigt sich ganz klar beim Kreuzen mit dem Etalon. Man sieht, daß die Streifen auf diesen beiden Linien doppelt auftreten. Wollte man C und c in derselben Ordnung beobachten wie B und b oder A und a, so müßte man sie in der nächsten Ordnung rechts beobachten. Man sieht auch, daß, wenn man dies täte,

die Linien *A*, *a*, *B*, *b* und *C*, *c* alle auf derselben schrägen Geraden liegen würden; das beweist, daß alle Linien reell sind und keine Geister auftreten.

Man wird beobachten, daß die schwachen dicht benachbarten Komponenten *a*, *b* und *c* in den einfachen Stufengitteraufnahmen leichter beobachtbar sind als in denen, wo das Stufengitter mit dem Etalon gekreuzt wurde. Das ist aber bei den Reproduktionen stärker der Fall, als bei den Originalaufnahmen.

Die Etalonplatten wurden für den Verfasser von Herrn Dr. Hochheim von der I. G. Farbenindustrie versilbert. An Stelle des üblichen Platin- oder Silberüberzugs, deren Reflexionsvermögen für die notwendige Auflösung der Streifen nicht zureichte, benutzte Herr Dr. Hochheim eine Silber-Aluminiumlegierung, die über das gesamte Spektrum ein sehr hohes Reflexionsvermögen hat und infolgedessen selbst im Ultraviolett sehr feine Streifen gibt. Ohne das wäre es unmöglich gewesen, die Streifen der beiden überlagerten Komponenten zu trennen. Ich benutze diese Gelegenheit, Herrn Dr. Hochheim für die große Freundlichkeit zu danken, mit der er die Platten hergestellt hat, ohne die diese Arbeit nicht hätte abgeschlossen werden können.

Theoretische Diskussion. Die Ergebnisse über die Struktur der fünf wichtigsten Linien des Thallium-Bogenspektrums lassen sich durch die

Tabelle 1.

Linie	Komponente	Aufspaltung in cm^{-1}	Aufspaltung in Å	Intensität (scheinbare)	Intensität (korrigierte)
5351	a	0,000	0,000	1	1
	A	0,055	— 0,016	$2^1/_2$	$2^1/_2$
$6\,^2P_{3/2} - 7\,S_{1/2}$	b	0,391	— 0,112	1	3
	B	0,455	— 0,130	2	7
3776	a	0,00	0,000	1	1
	A	0,05	— 0,007	$2^1/_2$	$2^1/_2$
$6\,^2P_{1/2} - 7\,S_{1/2}$	b	0,40	— 0,056	1	2
	B	0,46	— 0,065	$2^1/_2$	5
	c	1,11	— 0,157	$^1/_2$	1
	C	1,17	— 0,165	1	2
3529	a	0,00	0,000	1	1
$6\,^2P_{3/2} - 6\,^2D_{3/2}$	A	0,05	— 0,006	$2^1/_2$	$2^1/_2$
3519	a	0,00	0,000	1	1
$6\,P_{3/2} - 6\,^2D_{5/2}$	A	0,05	— 0,006	$2^1/_2$	$2^1/_2$

Anmerkung: Komponenten mit kleinen Buchstaben = Isotop 203; Komponenten mit großen Buchstaben = Isotop 205.

Annahme zweier Isotope erklären, beide mit dem Kernspin $^1/_2$, deren Mengenverhältnis etwa 2,5 : 1 ist. Schon Schüler und Keyston kamen durch Beobachtungen an der Feinstruktur von Linien des Thallium-Funkenspektrums sowie der grünen Linie des Bogenspektrums zu demselben Schluß.

In allen Aufnahmen und in Tabelle 1 sind die Linien, die dem häufigeren Isotop Tl 205 angehören, mit großen Buchstaben bezeichnet, die dem selteneren Isotop Tl 203 zugehörenden mit kleinen Buchstaben.

Der Abstand 0,40 cm^{-1}, der bei den beiden Resonanzlinien auftritt, wird dem S-Niveau zugeschrieben. Der Abstand 0,71 cm^{-1}, der bei den Linien $6\,^2P_{1/2} - 6\,^2D_{3/2}$ und $6\,^2P_{1/2} - 7\,S_{1/2}$ auftritt, wird dem $2\,^2P_{1/2}$-Niveau zugeschrieben.

Tabelle 2.

	$6\,^2P_{3/2}$	$6\,^2P_{1/2}$	$7\,S_{1/2}$
Niveauaufspaltung des Tl 203	unaufgelöst	0,71 cm^{-1}	0,400 cm^{-1}
Niveauaufspaltung des Tl 205	unaufgelöst	0,71 cm^{-1}	0,391 cm^{-1}
Niveauverschiebung zwischen Tl 203 u. Tl 205	0,05 cm^{-1}	0,06 cm^{-1}	unaufgelöst

Die Verschiebung zwischen den beiden Isotopen darf nicht dem $7\,S_{1/2}$-Niveau, sondern den Niveaus $6\,^2P_{1/2}$ und $6\,^2P_{3/2}$ zugeschrieben werden. Das folgt daraus, daß die Linien der diffusen Serie die Isotopenverschiebung zeigen. Auf diese Weise finden sich die folgenden Energiediagramme für die Linien. Die ausgezogenen Niveaus entsprechen dem häufigeren Isotop Tl 205, die gestrichelten Linien dem selteneren Isotop Tl 203. Übergänge zwischen diesen beiden Niveaufolgen sind natürlich unmöglich. Interessant ist die Bemerkung, daß außer der Verschiebung der P-Niveaus der Abstand der S-Niveaus nicht genau derselbe für die beiden Isotopen ist.

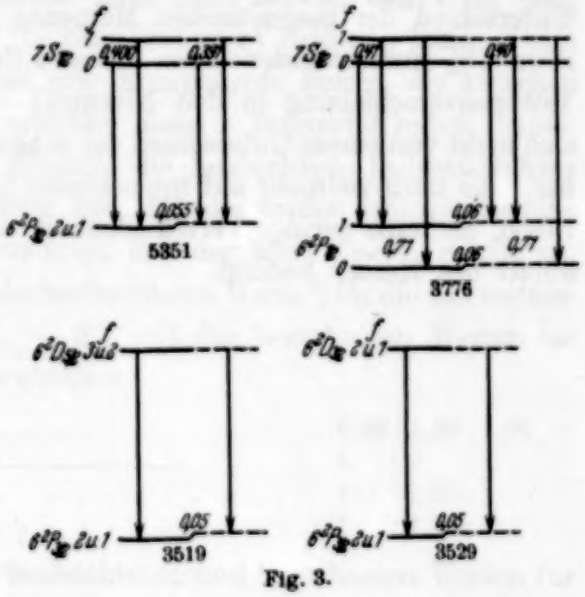


Fig. 3.

Beiden Isotopen wird der Wert $^1/_2$ für den Kernspin zugeschrieben. Der Umstand, daß (für jedes Isotop) nur drei Linien in der Resonanz-

linie 3776 beobachtet wurden, ist selbst ein Beweis dafür. Für jeden anderen Wert für i würden die tieferen Hyperfeinstrukturniveaus nicht den Wert Null für f haben und eine vierte Linie, die dem Übergang zwischen diesen beiden Niveaus entspräche, müßte auftreten. Ein solcher Übergang ist tatsächlich in der Linie 4111 des Indiums, die die entsprechende Linie darstellt, gefunden worden. Eine weitere Stütze liefert das Intensitätsverhältnis der Komponenten (je von einem der beiden Isotope stammend) der grünen Linie. Dies ist annähernd 3 : 1. Für jeden anderen Wert von i müßte das Verhältnis viel dichter bei Eins liegen.

Die relative Verschiebung der Linien der beiden Isotope ist von großem Interesse. Hier ist der wesentliche Punkt der, daß die Niveaus mit größter Isotopenverschiebung nicht notwendig die mit größter Aufspaltung durch das magnetische Moment des Kernes sind. So hat das $6\,^2P_{3/2}$-Niveau, in dem die Aufspaltung durch Kernspin zu klein ist, um aufgelöst zu werden, die große Isotopenverschiebung von 0,05 cm^{-1}; während das $7\,S_{1/2}$-Niveau, mit dem hohen Wert 0,40 cm^{-1} für die Kernspinaufspaltung keine Isotopenverschiebung zeigt. (Der kleine Unterschied der Kernspinaufspaltung der beiden Isotope, der am besten in der Struktur der grünen Linie beobachtbar ist, wo die Aufspaltung der Komponenten des einen Isotops etwa um 0,005 cm^{-1} größer ist als die des anderen Isotops, stammt von einem kleinen Unterschied der magnetischen Momente der beiden Kerne, die sich um etwa 1% unterscheiden: aber dieser Effekt ist sehr viel kleiner als die Isotopenverschiebung in den Niveaus.) Die Isotopenverschiebung rührt also nicht von einem Unterschied der magnetischen Momente beider Isotope her. Sie muß vielmehr auf irgendeinem Unterschied der Kernstruktur beruhen, der eine geringe Verschiedenheit des Kraftgesetzes in der Nachbarschaft des Kernes bedingt.

Das Kernmoment des Galliums.

Von **D. A. Jackson** in Oxford.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Februar 1932.)

In einer früheren Arbeit[1]) wurde geschlossen, daß das Kernmoment des Galliums $^3/_2$ beträgt, wenn nicht das seltenere Isotop Ga_{71} den Wert $i = 0$ hat. Die Strukturuntersuchung der Linie 2874, $^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$ zeigt, daß beide Isotope dasselbe magnetische Moment haben müssen, da keine Komponente auftritt, die einem Isotop mit $i = 0$ entspricht. i hat daher für beide Isotope den Wert $^3/_2$.

Die Linie 2874, $^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$ des Galliums wurde nach derselben Methode untersucht, wie sie bei der Strukturforschung der Resonanzlinien verwendet worden war. Es ergab sich, daß die Linie ein Dublett bildet. Der Abstand der Komponenten beträgt 0,10 cm^{-1} und ihr Intensitätsverhältnis liegt zwischen 3 : 2 und 2 : 1, wobei die Komponente auf der Seite längerer Wellen die stärkere ist. Es war unmöglich, dies Intensitätsverhältnis auszumessen, weil die Linien so sehr eng benachbart sind (0,008 I. A.); das angegebene Intensitätsverhältnis beruht nur auf visueller Schätzung.

Aus der Dublettstruktur dieser Linie geht hervor, daß i für Ga_{71} denselben Wert haben muß wie für Ga_{69} und nicht Null sein kann. Denn wäre es gleich Null, so müßte es eine Komponente liefern, die zwischen den beiden des Ga_{69} liegen und ungefähr dieselbe Intensität haben müßte. Dann wäre es natürlich nicht möglich, die beobachtete Dublettstruktur zu finden. Es steht also endgültig fest, daß die beiden Isotope dasselbe Kernmoment besitzen, und daraus folgt, daß der Wert $i = {}^3/_2$ richtig ist.

Nunmehr hat es einen Sinn, die beobachteten Werte[2]) für die Intensitätsverhältnisse der Linie 4033, $^2P_{1/2} - S_{1/2}$ mit den berechneten Werten für verschiedene Werte von i zu vergleichen.

Beobachtet	0,98 : 1,22 : 1,00
Berechnet mit $i = {}^1/_2$	1 : 2 : 1
„ „ $i = {}^3/_2$	1 : 1,20 : 1
„ „ $i = {}^5/_2$	1 : 1,10 : 1

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten für $i = {}^3/_2$ ist bemerkenswert gut; es wird sehr deutlich, daß $i = {}^1/_2$ eine viel zu hohe Intensität für die mittlere Komponente erfordert, während $i = {}^5/_2$ einen viel zu niedrigen Wert verlangt.

---

[1]) D. A. Jackson, ZS. f. Phys. **74**, 291, 1932.
[2]) l. c.

Die beigefügten Figuren zeigen die Aufspaltung der Niveaus und die Übergänge zusammen mit einem Vergleich der theoretisch geforderten und experimentell gefundenen Linienstruktur.

Für die Linie 4172, $^2P_{3/2} - S_{1/2}$, wurde ein kaum aufgelöstes Dublett gefunden[1]), das aus zwei breiten Linien nicht sehr stark unterschiedener Intensität besteht. Berücksichtigt man, daß Linien von kleinerem Abstand

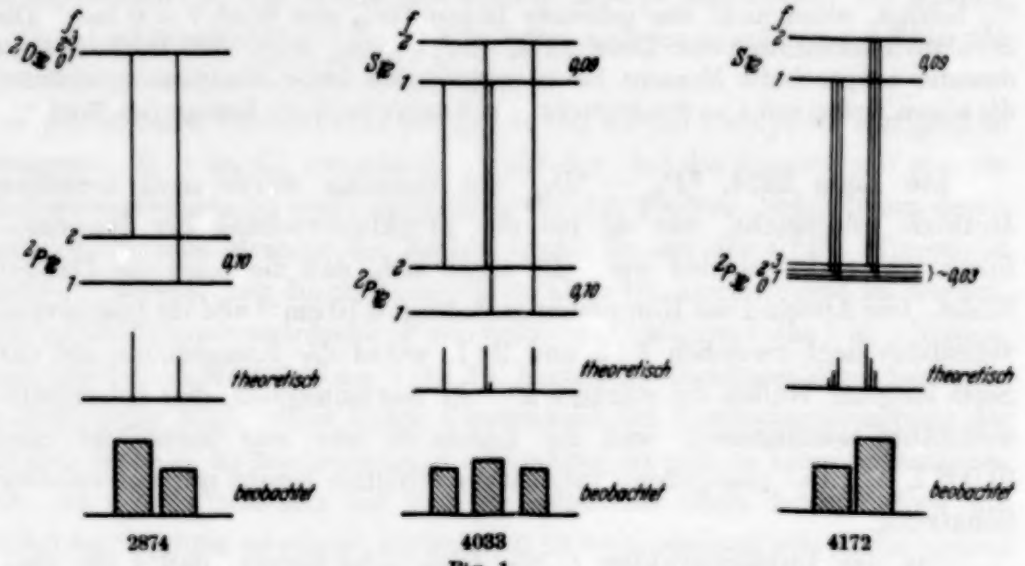


Fig. 1.

als 0,06 cm^{-1} nicht mehr getrennt werden können, so findet man, daß die theoretische Struktur sehr gut mit der beobachteten übereinstimmt.

Auch für die Linie 4033, $^2P_{1/2} - S_{1/2}$ ist der Zusammenhang zwischen beobachteter und theoretischer Struktur genau der erwartete; denn die beiden mittleren Komponenten liegen viel zu dicht beieinander, um sich auflösen zu lassen. Für die Linie 2874, $^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$ sind beobachtete und theoretische Struktur miteinander identisch.

Damit ist gezeigt, daß die beobachteten Strukturen aller untersuchten Linien mit dem Wert $i = {}^3/_2$ für beide Isotope des Galliums übereinstimmen. Für die Linie, an der die Intensitätsverhältnisse sehr genau bestimmt werden konnten, ist die Übereinstimmung mit den theoretischen Werten außerordentlich gut.

[1]) l. c.

Mitteilung aus dem Röntgen-Forschungs-Institut der Universität Bonn

Absolute Messung von Röntgenstrahlen mit dem Elektronenzählrohr.

Von **A. Huppertsberg** in Bonn.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1932.)

Rutherford und Geiger[1]) haben 1908 eine Methode veröffentlicht, bei der einzelne α- oder β-Teilchen in einem metallenen Entladungsrohr mit axialem Faden das Gas ionisieren, wobei dann, bei geeigneter Wahl der Elektrodenspannung, Stoßionisation und damit ein leicht nachweisbarer Stromstoß hervorgerufen wird. Dieses sogenannte Elektronenzählrohr sowie der auf gleichem Prinzip beruhende Geigersche Spitzenzähler reagieren auch auf Wellenstrahlung, wie Geiger und Müller[2]) es mit der Strahlung einer Metallröntgenröhre gezeigt haben.

Bau von Elektronenzählrohren und Verstärker. Auf Anregung von Prof. Dr. Grebe wurden Elektronenzählrohre auf ihre Eignung für quantitative und absolute Röntgenstrahlenmessungen untersucht. Da es zur Klärung des Problems erforderlich war, Zählrohre mit verschiedenen Metallwänden zu untersuchen, wurden auswechselbare Zählrohre hergestellt, die sich durch das Wandmetall unterschieden. Die Form der Zählrohre geht aus Fig. 1 hervor. Auf Metallrohre von 100 cm Länge, 20 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke wurden beiderseitig Hartgummistopfen aufgesetzt, die mit geeigneten Bohrungen zum Halten des axialen Drahtes und zum Anschluß eines Manometers versehen sind. Die Paßstellen zwischen Metallrohr und Pfropfen, sowie die Bohrungen wurden nach Zusammensetzen des Zählrohres mit Picein vergossen. Der untere Hartgummideckel enthält zwei Steckstifte, die mit dem axialen Draht und der Metallwand

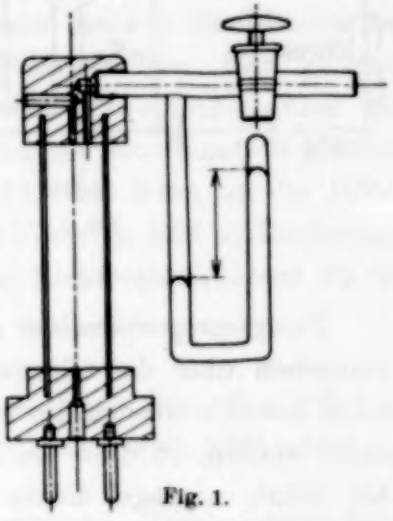


Fig. 1.

[1]) W. Rutherford u. H. Geiger, Proc. Roy. Soc. London (A) **81**, 141, 1908; Phys. ZS. **10**, 1, 1909.

[2]) H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928.

leitend verbunden sind. Da zwischen den nur 10 mm voneinander entfernten Elektroden, Metallwand und Draht, eine Spannung von über 1000 Volt angelegt wurde, erwies es sich als zweckmäßig, die Hartgummioberflächen der besseren Isolation wegen hochglänzend zu polieren. Der axiale Faden besteht aus einem Stahldraht von 0,2 mm Durchmesser, der nach vorhergehender Reinigung mit Petroleum und Äther zur Präparation elektrisch, bis zur violetten Anlauffarbe, geheizt wurde. Die so hergestellten Zählrohre arbeiteten einwandfrei, wenn der Piceinguß etwa eine Woche gealtert war.

Die Zählrohre wurden aufrechtstehend in die Anschlußbuchsen des Verstärkers gesteckt, die voneinander und gegen Erde durch Bernsteinklötzchen isoliert waren. Zur Verstärkung der Stoßionisationsströme wurde ein Röhrenverstärker benutzt, der zwei Eingitterröhren RE 134 und RE 114 mit Transformatorkopplung enthielt. In seinem Ausgangskreis befindet sich ein Milliamperemeter und ein umgewickelter Gesprächszähler. Die Schaltung ist aus Fig. 2 ersichtlich.

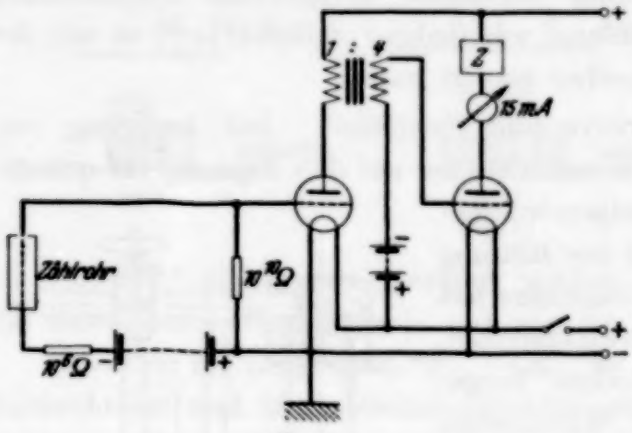


Fig. 2.

Um den Verstärker gegen statische Beeinflussung durch die Röntgenanlage zu schützen, wurde er samt Batterien in ein Blechgehäuse gekapselt; die Zählrohrspannung wurde ihm durch ein metallgepanzertes Kabel zugeführt.

Energieproportionalität der Zählrohre bei Röntgenstrahlung. Nach Vorversuchen über die allgemeinen Arbeitsbedingungen der Elektronenzählrohre betreffs Gasdruckes und angelegter Spannung sollte zunächst untersucht werden, ob diese bei Röntgenstrahlung energieproportional arbeiten. Als Röntgenanlage diente ein 4 kVA-Hochspannungstransformator mit maximal 100 kV Sekundärspannung, der mit einem Gleichrichterrohr und einem Kondensator sowohl in normaler Gleichrichterschaltung als auch in Villard-Verdoppelungsschaltung arbeiten konnte. Die Primärspannung des Hochspannungstransformators von maximal 100 Volt wurde einem Umformer entnommen und konnte durch einen besonderen Stufentransformator in Stufen von 0,5 zu 0,5 Volt reguliert werden. Die Röntgenröhre wurde der besseren Konstanz halber durch Akkumulatoren geheizt.

Zur Dosierung der Strahlung wurde eine bleigepanzerte Ionisationskammer benutzt, die den bekannten Anforderungen hinsichtlich Volumens und Wandmaterials entspricht. Die bernsteinisolierte Innenelektrode der Kammer war mit einem Zweifadenelektrometer verbunden, das mit einer Anodenbatterie auf 334 Volt aufgeladen wurde. Diese Spannung liegt im Sättigungsbereich. Länge und Durchmesser der Kammer sind 20 cm, der Durchmesser der Strahleneingangsblende ist 1,30 cm. Die Kapazität des Systems Innenelektrode—Elektrometerfaden ist 11,73 cm. Bei Durchstrahlung der Kammer wurde immer der Elektrometerablauf 62 bis 50 Skalenteile = 334,0 bis 281,2 Volt beobachtet und die zugehörige Zeit abgestoppt. Sie ergibt die in der Kammer absorbierte Energie in „r" pro Sekunde nach der Formel:

$$J_{r/sec} = \frac{C \cdot (V_1 - V_2)}{300 \cdot v \cdot t},$$

wenn noch auf 0° und 760 mm Druck reduziert wird. Die in der Kammer absorbierte Energie ist proportional der durch die Kammer gestrahlten Energie und ist somit ein Maß für diese.

Zur Untersuchung der Proportionalität zwischen der Energie, die auf das Zählrohr gestrahlt wird, und der von ihm angezeigten Entladungszahl wurde vor der Einstrahlöffnung des aus 5 mm starken Bleiblechen bestehenden Zählrohrschutzkastens ein Blendenschieber mit fünf gleichen Löchern von je 2 mm Durchmesser angebracht. Die fünf Löcher des Blendenschiebers konnten einzeln oder in beliebiger Kombination geöffnet werden. Das Zählrohr wurde mit durch 41,5 kV bis 2 mA an der Röhre erzeugten Röntgenstrahlen bei 0,488 mm Cu-Filter in 2,54 m Entfernung vom Röntgenrohr bestrahlt. Es wurden je Elektrometerablauf 62 bis 50 Skalenteile folgende Werte gezählt:

Zahl der Löcher	1	2	3	4	5
Z pro Elektrometerablauf	320	648	972	1301	1614

Jeder Wert ist ein Mittelwert aus 30 Messungen. Dunkelwerte durch fremde Strahlung (radioaktive Strahlungen, Höhenstrahlung und dergleichen) sind hier wie stets im folgenden abgezogen und werden nicht mehr besonders erwähnt. Aus dieser Tabelle folgt:

Die Zählungszahl Z ist im Mittel der bestrahlten Oberfläche proportional.

Variation der Blendenquerschnitte bestätigten dieses Ergebnis.

Dann wurde bei gleichem Blendenquerschnitt die mA-Zahl der Röntgenröhre im Verhältnis 1 : 2 variiert. Als mittleres Zählungsverhältnis ergab sich bei 40 Messungen 346 zu 708. Daraus folgt:

Die Zählungszahl ist im Mittel der Röntgenröhrenintensität proportional.

Auf ähnliche Weise wurde das quadratische Abstandsgesetz bestätigt.

Die Elektronenemission im Zählrohr. Nachdem so festgestellt worden war, daß Elektronenzählrohre proportional der aufgestrahlten Intensität zählen, interessierte die Frage, was Zählrohre bei gleicher Energie, aber *verschiedener Wellenlänge* zählten. Wenn die im Innern des Rohres befindliche Luft für die Umsetzung der Strahlungsenergie in Elektronen verantwortlich wäre, müßte ein Zählrohr bei Bestrahlung mit variierter Wellenlänge dem vorher durchstrahlten Ionometer linear proportional zählen. Die Kurve zwischen dem Quotienten Z/R und der Wellenlänge λ müßte eine Gerade parallel der λ-Achse sein. Zur Untersuchung des Ganges von Z/R mit der Wellenlänge wurde zunächst ein Aluminiumzählrohr im Wellenbereich 0,165 bis 0,631 Å bestrahlt. Das Strahlenbündel war derart ausgeblendet, daß der axiale Faden von direkten Strahlen nicht getroffen wurde. Zur Einengung der benutzten Wellen wurde stark mit Kupfer gefiltert. Tabelle 1 zeigt die benutzten Wellenlängen mit den zugehörigen Filtern.

Tabelle 1.

Wellenlänge Å	Filter mm Cu	Wellenlänge Å	Filter mm Cu
0,165	2,02	0,40	0,335
0,195	1,50	0,515	0,103
0,247	1,00	0,63	0,043
0,33	0,488		

Damit in der Ionisationskammer die gleiche Strahlenqualität gemessen wurde, die nach Durchdringen der Zählrohrwand im Innern des Zählrohres ankommt, wurde vor der Ionisationskammer bei allen Wellenlängen ein Vorfilter von Material und Stärke der Zählrohrwandung, in diesem Falle von 1 mm Al angebracht. Die Ausführung der Messung erfolgte folgendermaßen:

Durch Einstellen der erforderlichen Röntgenröhrenspannung und Vorschalten des betreffenden Cu-Filters wurde eine der Strahlenqualitäten aus Tabelle 5 hergestellt. Es wurde nun, sobald die Einstellung der Röntgenanlage nach etwa $^1/_4$ Stunde konstant blieb, die Zeit des Elektrometerablaufs gestoppt, darauf das Aluminiumvorfilter entfernt und eine gleich

lange Zeit auf das Zählrohr gestrahlt. Dabei wurde die Zahl der erfolgten Zählungen registriert.

Tabelle 2 gibt die Resultate, sowohl bei positivem als bei negativem Fadenpotential.

Wie man sieht, erwies sich der Quotient Z/R keineswegs als wellenlängenkonstant, sondern zeigte den in Fig. 3 dargestellten Verlauf. Es ist die charakteristische Kurve der Elektronenemission in Metallen, wie sie von einigen Forschern (Holthusen und Ascher, Vette, Miessen) durch Bestrahlen von Metallfolien in Ionisationskammern gefunden wurden.

Tabelle 2.

λ	t	R/sec	Z/sec	Z/R	t	R/sec	Z/sec	Z/R
0,165	67,3	0,001 149	6,97	6 156	65,5	0,001 179	1,15	975
0,195	104,1	0,000 741	7,50	10 130	99,3	0,000 776	1,38	1779
0,247	130,4	0,000 591	7,23	12 220	136,3	0,000 565	1,456	2539
0,33	125,0	0,000 617	8,33	15 200	125,0	0,000 617	1,373	2212
0,40	161,0	0,000 479	6,50	13 580	163,0	0,000 473	0,619	1310
0,515	65,6	0,001 178	7,87	6 680	67,0	0,001 151	1,469	1276
0,63	56,5	0,001 368	7,39	5 400	56,5	0,001 366	1,683	1232
		Faden positiv				Faden negativ		

Sie besagt, daß das Verhältnis Z/R, Elektronenbildung im Metall zur Ionisation der Luft bei größer werdender Wellenlänge zunächst steigt, bei etwa 0,3 Å ein Maximum hat und nach noch langwelligerer Seite wieder abnimmt. Wenn man vom langwelligen Teil der Kurve ausgeht, kann man den Kurvenverlauf folgendermaßen deuten:

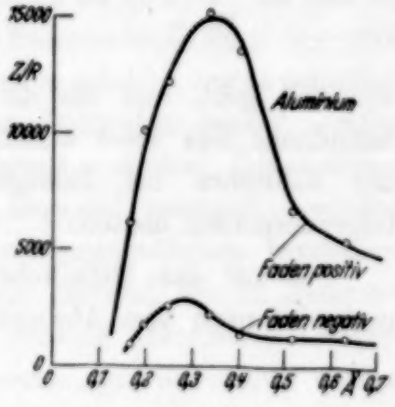


Fig. 3.

Mit kleiner werdender Wellenlänge nehmen immer tiefere Schichten der Metalloberfläche an der Elektronenemission ins Zählrohrinnere teil, so daß die wirksame Elektronenzahl im Verhältnis zur Ionenzahl der Luft zunimmt. Bei 0,3 Å machen sich die Comptonelektronen bemerkbar, deren Menge im Verhältnis zur Photoelektronenmenge bei der leichtatomigeren Luft gegenüber dem schweratomigeren Metall zunimmt.

Ein Zählrohr mit Eisenwand ergab den gleichen Kurvenverlauf. Tabelle 3 zeigt die dabei benutzten Wellenlängen und Filter.

Als Vorfilter bei der Ionisationsmessung wurde wieder ein Filter entsprechend der Zählrohrwand, in diesem Falle 1 mm Fe, benutzt.

Tabelle 3.

Wellenlänge Å	Filter mm Cu
0,150	1,99
0,188	1,50
0,238	1,00
0,297	0,103
0,398	—

Die Meßwerte sind aus Tabelle 4, die Kurve für den Gang von Z/R mit der Wellenlänge in Fig. 4 ersichtlich. Es wurden beim Eisenzählrohr keine längeren Wellen als solche von 0,4 Å benutzt, da die sonst auftretende Fluoreszenzstrahlung die Meßergebnisse gefälscht hätte. Ein Vergleich dieser Kurve mit der Kurve des Aluminiumzählrohres zeigt, daß das schweratomigere Eisenrohr durchschnittlich die fünffache Elektronenzahl pro R ergibt.

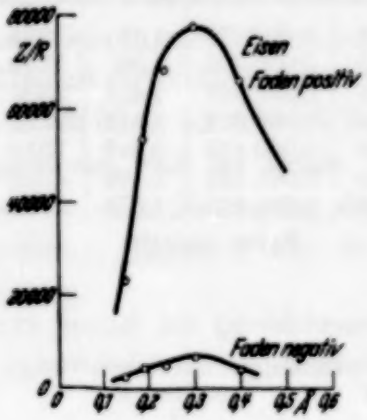


Fig. 4.

Aus dieser Tatsache, sowie aus der Kurvenform für Z/R, die eine typische Elektronenemissionskurve darstellt, folgt, daß die Umwandlung der Röntgenstrahlen in Elektronen im Inneren der Metallwand vor sich geht, und für die Energieabsorption im Zählrohr das in ihm befindliche Gas *keine* ausschlaggebende Rolle spielt. Die Arbeitsweise der Zählrohre bei Röntgenstrahlung kann man demnach elementar folgendermaßen deuten:

Die auf das Metallrohr auftreffende Strahlung durchdringt dieses und wird nach dem Absorptionsgesetz

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d}$$

geschwächt. Die dabei im Metall hängengebliebene Strahlungsenergie wird ganz in bewegte Elektronenenergie umgesetzt (solange nicht Strahlen von einer Wellenlänge benutzt werden, bei denen im Metall Fluoreszenzstrahlung angeregt wird). Die gebildeten Elektronen haben zunächst eine von der Wellenlänge des Erregerstrahles abhängige Geschwindigkeit. Infolge Zusammenstoßes mit Metallatomen und anderen Elektronen wird

Tabelle 4.

λ	t	R/sec	Z/sec	Z/R	t	R/sec	Z/sec	Z/R
0,150	125,3	0,000 617	14,29	23 160	127,7	0,000 608	1,81	2970
0,188	220,7	0,000 350	18,71	53 500	223,7	0,000 341	1,49	4370
0,238	525,0	0,000 147	10,12	88 600	510,0	0,000 151	0,795	5270
0,297	438,5	0,000 176	13,18	74 900	444,0	0,000 174	1,214	6980
0,398	1215	0,000 063 5	4,20	66 100	1215	0,000 635 5	0,382	6050
		Faden positiv				Faden negativ		

die Bewegungsenergie der Elektronen im allgemeinen ganz in Wärme umgesetzt. Nur die Elektronen, die in einer Grenzschicht entstehen, die kleiner als die Elektronenreichweite in Metall ist, haben die Möglichkeit, aus der Metallwand heraus in den Luftraum des Zählrohres zu dringen und dort durch Stoßionisation den Zählvorgang einzuleiten. Von der ganzen aufgestrahlten Energie wird also nur ein Teil vom Metall absorbiert, und von dem absorbierten und in bewegte Elektronenenergie umgesetzten Anteil hat wieder nur ein Bruchteil Gelegenheit, den zählempfindlichen Innenraum zu erreichen. Der Wirkungsgrad eines Zählrohres ist demnach durch das Absorptionsgesetz und durch die Atomnummer des Wandmetalls festgelegt.

Absolute Messung an Röntgenstrahlen. Durch eine Voruntersuchung über die allgemeinen Arbeitsbedingungen der Zählrohre waren die Bedingungen gegeben, die erfüllt werden mußten, damit ein Zählrohr die Gelegenheit hat, möglichst viel Strahlungsenergie zu messen. Da nun bei Drucken über etwa 30 cm Hg und zugehörigen Fadenpotentialen über + 1000 keine Steigerung der Zählungszahlen pro „R" mehr erfolgte, wurde vermutet, daß von dieser Grenze ab *alle* die gebildeten Elektronen gezählt werden, die aus einer gewissen Grenzdicke der Metallwand austreten. Unter Grenzdicke soll die Schichtdicke der Zählrohrinnenwand verstanden werden, aus der noch gerade Elektronen in den zählempfindlichen Innenraum treten können. Ob diese Vermutung zu Recht bestand, also ob Zählrohre unter obigen Arbeitsbedingungen wirklich einzelne absorbierte Quanten registrieren, sollte durch absolute Energieberechnungen untersucht werden.

Die auf ein Zählrohr gestrahlte Energie ist ionometrisch gemessen worden. Die in der Grenzdicke der Zählrohrwand absorbierte Energie kann nach dem Absorptionsgesetz berechnet werden, vorausgesetzt, daß die Grenzdicke bekannt ist. Der absorbierte Energieanteil wird in Quanten umgerechnet und mit der tatsächlich registrierten Zahl der Zählungen vergleichen. Zur Ausführung dieser absoluten Energieberechnung fehlte

also außer den bereits gemessenen Daten (siehe z. B. Tabelle 2 für Al) nur noch die zu jeder Wellenlänge gehörige Grenzschichtdicke. Solche Grenzschichtdicken für den Elektronenaustritt aus Metallen sind als Funktion der Erregerstrahlwellenlänge bereits gemessen worden, und es wurden für eine überschlägige Rechnung zunächst einmal die Werte von Vette[1]) benutzt. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß an beiden gegenüberliegenden Innenwänden wirksame Schichten vorhanden sind, also in die Absorptionsrechnung der Wert $2d$ eingesetzt werden mußte. Dann mußte aber auch die Richtungsverteilung der Elektronen berücksichtigt werden, weil ein Teil der innerhalb der Grenzdicke gebildeten Elektronen nicht das zählempfindliche Zählrohrinnere erreichen, wenn man als wahrscheinlich annimmt, daß die gebildeten Elektronen vom Orte des Entstehens aus statistisch jede beliebige Richtung einschlagen können. Die unter dem Namen „Richtungsasymmetrie" bekannte Erscheinung fällt bei der Energiebetrachtung im Zählrohr aus, da ja zwei gegenüberliegende Rohrwandungen durchstrahlt werden und dem „Mehr" an Elektronen aus der zuerst durchstrahlten Wand ein „Weniger" an Elektronen aus der darauf durchstrahlten Wand gegenübersteht. Zur Berücksichtigung der statistischen Richtungsverteilung der Elektronen wurde die Wahrscheinlichkeit des Elektronenaustritts aus der Zählrohrwand in das Zählrohrinnere graphisch ermittelt; es mußte danach etwa jedes vierte, innerhalb der Grenzschichtdicke gebildete Elektron das Zählrohrinnere erreichen.

Das Ergebnis einer solchen überschlägigen Rechnung unter Benutzung der Vetteschen Grenzdicken war, daß sich berechnete Quantenzahl und registrierte Zählungen wie 4 : 1 verhielten. Da dies Ergebnis an sich für die Registrierung von Quanten sprach, konnte man annehmen, daß die zur Rechnung benutzten Grenzschichtwerte zu groß waren, also die Grenzdicken nicht voll ausgenutzt werden. Man muß nämlich berücksichtigen, daß die Grenzdicken nach ihrer Definition diejenigen Schichtdicken eines Mediums sind, aus denen gerade keine Elektronen mehr austreten können, d. h. daß die Elektronen, die aus der Tiefe der Grenzdicke des Mediums kämen, bei der Ankunft an der Oberfläche gerade die Geschwindigkeit Null hätten. Die aus der Metallwand tretenden Elektronen müssen aber noch eine gewisse, wenn auch geringe Geschwindigkeit haben, um Stoßionisation im Gase hervorzurufen. Außerdem beziehen sich die Grenzdicken auf die jeweiligen Röntgenröhrenscheitelspannungen, und man muß berücksichtigen, daß in den benutzten Strahlungen, trotz starker

[1]) E. Vette, Ann. d. Phys. 5, 929, 1930.

Filterung, außer der Grenzwellenlänge beträchtliche Strahlenmengen enthalten sind, denen eine kleinere Grenzschicht zukommt.

Definition und Messung effektiver Schichtdicken. Zur endgültigen Klärung des Problems mußte also untersucht werden, welche Metallschichten nun an der Elektronenbelieferung für das Zählrohrinnere tatsächlich beteiligt sind. Zu diesem Zweck wurde der Begriff *„effektive Schichtdicke"* eingeführt, der wie folgt definiert sein soll:

Es sei mit „effektiver Schichtdicke" diejenige Schichtdicke eines Mediums bezeichnet, die für die Elektronenbelieferung an die Oberfläche verantwortlich ist. Unter der Voraussetzung, daß der in einer Schicht absorbierte Energieanteil $I_0 - I$ ganz in Elektronen umgesetzt wird, kann man aus dem Absorptionsgesetz $I = I_0 \cdot e^{-\alpha d}$ die effektive Schichtdicke d berechnen (α ist der reine Absorptionskoeffizient, der nicht den Streukoeffizienten enthält).

Die nächste Aufgabe war also, die „effektiven Schichtdicken" der Zählrohrinnenwand zu bestimmen.

Die Röntgenstrahlung einer bestimmten Qualität ruft in einer Ionisationskammer einen bestimmten Ionisationsstrom hervor, der durch die Elektrometerablaufzeit t und die Kammerkonstante

$$k = \frac{C \cdot (V_1 - V_2)}{300 \cdot v}$$

bestimmt ist.

Der Strom, der durch die ionisierte Luft hervorgerufen wird, ist:

$$I_L = \frac{k}{t_L}.$$

Wenn man innerhalb der Kammer ein Metallblech von Material und Stärke der Zählrohrwand in den Strahlenkegel bringt, so bekommt man einen Zusatzionisationsstrom, der von den aus der „effektiven Schicht" des Metallbleches austretenden Elektronen hervorgerufen wird.

$$I_M = \frac{k}{t_M} = \frac{k}{t_{M+L}} - \frac{k}{t_L}.$$

Die in die Kammer *eingestrahlte* Energie berechnet sich aus der in der Kammer *gemessenen* Energie in erster Annäherung durch Division mit αd des Absorbers, wobei α der reine Absorptionskoeffizient, d die Dicke des Absorbers ist. Den reinen Absorptionskoeffizienten α berechnet man aus dem Gesamtschwächungskoeffizienten μ durch Abzug des Streukoeffizienten σ.

$$\alpha = \mu - \sigma.$$

Die in die Kammer eingestrahlte Energie E kann man nun sowohl durch den Luftionisationsstrom als durch den Zusatzionisationsstrom des bestrahlten Metalls ausdrücken.

$$E_L = \frac{k}{t_{L_0}\,\alpha\,d_L}, \tag{1}$$

$$E_M = \frac{k}{t_M \cdot \alpha_M \cdot 2d_{\text{eff. }M}}. \tag{2}$$

Es muß in die Gleichung (2) $2\,d_{\text{eff. }M}$ eingesetzt werden, da das in der Kammer bestrahlte Blech auf jeder Seite eine „effektive Schicht" hat.

Gleichsetzung von (1) und (2) ergibt:

$$\frac{k}{t_{L_0} \cdot \alpha_L \cdot d_L} = \frac{k}{t_M \cdot \alpha_M \cdot 2d_{\text{eff. }M}},$$

$$\frac{k}{t_{L_0} \cdot \alpha_L \cdot d_L} = \frac{k}{(t_{M+L} - t_L)\,\alpha_M\,2\,d_{\text{eff. }M}}.$$

Daraus ergibt sich die gesuchte „effektive Schichtdicke d"

$$d_{\text{eff. }M} = \frac{\alpha_L}{2\,\alpha_M} \cdot d_L\,t_L \cdot \left(\frac{1}{t_{M+L}} - \frac{1}{t_L}\right).$$

Bei der Messung des Zusatzionisationsstromes durch die Metallschicht muß berücksichtigt werden, daß die auf diese gestrahlte Energie auf der Eintrittsseite der Metallschicht größer als auf deren Austrittsseite ist, da die Strahlen auf dem Wege durch das Metall geschwächt werden. Aus diesem Grunde ist in obigen Gleichungen der Wert t_L eine „mittlere Ablaufzeit", die einer „mittleren Strahlenenergie" entspricht. Der Meßwert für die Ablaufzeit ohne Metall in der Kammer muß also aus zwei Werten durch Mittelwertbestimmung zusammengesetzt werden. Dabei ist der eine Wert die Zeit t_{L_0}, die bei Bestrahlung ganz ohne Metall gemessen wird, er entspricht der Strahlenintensität, die auf die Vorderseite des in die Kammer zu hängenden Bleches auftrifft. Den anderen Wert erhält man, indem man durch das später zu bestrahlende Blech die Strahlenintensität vor Eintritt in die Ionisationskammer schwächt und dabei die Ablaufzeit mißt. Sie ist ein Maß für die Intensität, die auf der Blechaustrittsseite des Strahlenbündels herrscht.

Bei der Messung der Energie des Strahlenbündels durch die reine Luftionisation nach Gleichung (1) ist kein Mittelwert zu bestimmen, da in diesem Falle die ganze durchstrahlte Kammerlänge an der Ionisation gleichmäßig beteiligt ist. Darum ist in Gleichung (1) der Wert t_{L_0} eingesetzt.

Das Blech für den Zusatzionisationsstrom war mit der Kammerwand verbunden, also geerdet. Um die Ionisationsmeßwerte nicht zu fälschen, wurde untersucht, ob das eingehängte Blech etwa eine Änderung der Kapazität zwischen Elektrometersystemen und Kammerwand hervorruft. Eine Änderung der Kapazität wurde aber innerhalb einer Meßgenauigkeit von $\pm 0{,}5\,\%$ nicht festgestellt.

In die Formel für die „effektive Schichtdicke" geht außer den meßbaren Elektrometerablaufzeiten die Größe d_L sowie der Quotient α_L/α_M ein. d_L ist die Dicke der durchstrahlten Ionisationskammer, 20 cm. Die Größe α_L ist der reine Absorptionskoeffizient für Luft. Er wurde nach Schocken[1]) aus der Formel

$$\frac{\mu}{\varrho} = 2{,}22 \cdot \lambda^3 + \frac{\sigma}{\varrho}$$

berechnet. In dieser Formel ist μ/ϱ der gesamte Massenschwächungskoeffizient, der sich aus dem Massenabsorptionskoeffizienten und dem Massenstreukoeffizienten zusammensetzt.

$$\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\alpha}{\varrho} + \frac{\sigma}{\varrho}.$$

Demnach ist der reine Massenabsorptionskoeffizient

$$\frac{\alpha}{\varrho} = 2{,}22 \cdot \lambda^3$$

oder der reine Absorptionskoeffizient

$$\alpha = 2{,}22 \cdot \lambda^3 \cdot \varrho$$

(ϱ für Luft ist 0,00125). α_M ist der reine Absorptionskoeffizient für Aluminium. Zu seiner Berechnung wurden die Werte für μ_M aus dem Buch „Tabellen zur Dosierung von Röntgenstrahlen" von Grebe und Nitzge entnommen, von denen die Streukoeffizienten abgezogen werden mußten, um α zu bekommen. Für die Streukoeffizienten σ wurden die von Compton[2]) angegebenen Werte benutzt.

Tabelle 5 zeigt die bei vorliegender Arbeit benutzten Absorptionskoeffizienten.

Tabelle 5.

λ	= 0,165	0,195	0,247	0,330	0,400	0,515	0,630
a_L	= 0,125	0,206	0,419	0,997	1,776	3,534	$6{,}939 \cdot 10^{-4}$
a_{AL}	= 0,163	0,259	0,552	1,336	2,424	5,177	9,483

[1]) K. Schocken, ZS. f. Phys. **58**, 39, 1929.
[2]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

Tabelle 6 zeigt die Meßwerte und Ergebnisse für die „effektiven Schichtdicken". In Fig. 5 sind die Schichtdicken als Funktion der Wellenlänge dargestellt.

Tabelle 6.

Å	t_{L_0}	t_L	t_{AL+L}	$d_{\text{eff. Al}}$ cm
0,165	64,7	67,1	56,15	0,000 143 5
0,195	86,8	90,9	81,07	0,000 132 5
0,247	126,0	132,3	115,7	0,000 113 5
0,330	100,0	119,65	103,67	0,000 101 5
0,400	143,4	167,45	149,20	0,000 076 5
0,515	36,7	55,0	29,4	0,000 039 6
0,630	19,63	44,4	30,8	0,000 013 0

Die „effektiven Schichtdicken" für Eisen konnten auf diese Weise nicht gemessen werden, weil der durch das Eisen hervorgerufene Zusatzionisationsstrom zu groß wurde und so kurze Elektrometerablaufzeiten ergab, daß diese nicht mehr genau gemessen werden konnten.

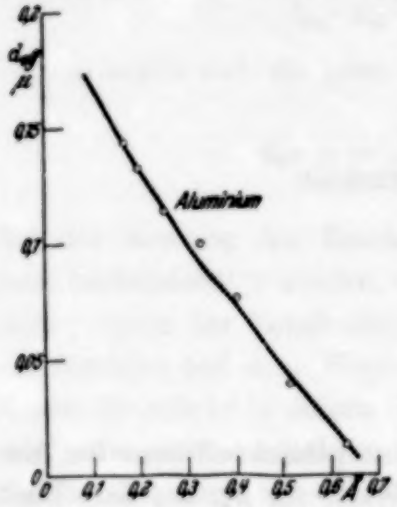


Fig. 5.

Es wurde aber ein gangbarer Ausweg gefunden, zu dem Lenard in seinem Buch „Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten" einen Fingerzeig gibt. Lenard beschäftigt sich in seinem Buch mit Geschwindigkeitsverlusten von Elektronen in Aluminium und mit extrapolierten Grenzdicken, für die er Kurventafeln zusammengestellt hat. Nach Lenard kann man annehmen, daß die Geschwindigkeitsverluste für andere Stoffe annähernd massenproportional sind. Dabei müßten die Grenzdicken für andere Stoffe als Aluminium umgekehrt massenproportional sein. Wenn sich nun die Grenzdicken umgekehrt massenproportional verhalten, müssen sich die in dieser Arbeit definierten „effektiven Schichtdicken" ebenfalls so verhalten.

Es wurden daher aus den für Aluminium gemessenen „effektiven Schichtdicken" diejenigen für Eisen abgeleitet; dabei wurden die von Lenard für Geschwindigkeitsverluste im Vergleich zu Al angegebenen Faktoren $D/2{,}7$ und 0,5 benutzt. Tabelle 7 zeigt die so errechneten „effektiven Schichtdicken" für Eisen.

Tabelle 7.

λ	$d_{\text{eff. Fe}}$
0,165	$2{,}66 \cdot 10^{-5}$ cm
0,195	2,46
0,247	2,105
0,330	1,88
0,400	1,415
0,515	0,733
0,630	0,241

Tabelle 8.

λ	$d_{\text{eff. Fe}}$
0,150	$2{,}75 \cdot 10^{-5}$ cm
0,188	2,52
0,238	2,17
0,297	1,87
0,398	1,38

Die Meßwerte aus Tabelle 7 sind in Fig. 6 als Kurve dargestellt. Dieser Kurve wurden die „effektiven Schichtdicken" für die beim Eisenzählrohr verwandten Wellenlängen entnommen und in Tabelle 8 eingetragen.

Eine Messung der „effektiven Schichtdicke" für Eisen gelang für die Wellenlänge 0,188 Å. Der für diese Wellenlänge gemessene Wert war:

$$2{,}47 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Der für diese Wellenlänge aus Aluminium umgerechnete Wert ist nach Tabelle 8:

$$2{,}52 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Durch die gute Übereinstimmung des errechneten mit dem gemessenen Wert ist die Anwendung der Lenardschen Grenzdickenumrechnung auf die „effektiven Schichtdicken" gerechtfertigt.

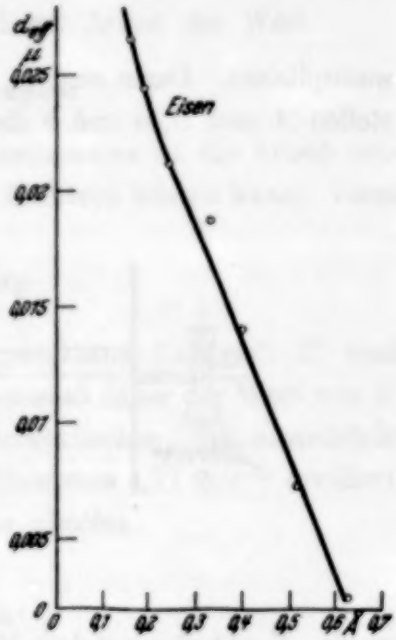


Fig. 6.

Berechnung der in der „effektiven Schichtdicke" absorbierten Energie. Nachdem nun die Werte für die „effektiven Schichtdicken" für Aluminium- und Eisenzählrohre bekannt waren, konnte man nach einem Zusammenhang zwischen aufgestrahlter und registrierter Energie suchen. Der Gang der Rechnung soll im folgenden erläutert werden. In Fig. 7 entsendet die Röntgenröhre Strahlen, von denen ein Bündel durch die Blende Q_a in die Ionisationskammer eintritt, diese durchsetzt und an der gegenüberliegenden Seite wieder austritt. Die Blende Q_b läßt von diesem Strahlenbündel wieder nur einen Teil auf das Zählrohr treffen. In der Ionisationskammer wird ein Teil der Energie des Strahlenbündels absorbiert und in R/sec gemessen.

Dieser Energieanteil ergibt bei Division durch den Luftabsorptionskoeffizienten die Intensität des durch die Kammer hindurchgehenden Strahlenbündels. Wenn man die Strahlen vor Eintritt in die Kammer durch ein Blech von Stärke und Qualität der Zählrohrwand schwächt, erhält man die Energie, die hinter der Zählrohrwand ankommen würde, wenn man von der Intensitätsabnahme durch Ausblendung und Entfernung absieht. Sie sei mit I' bezeichnet und ist $\frac{R/\sec}{\alpha_L}$. Zur Berücksichtigung der Intensitätsabnahme durch Ausblendung und Schwächung nach dem quadratischen Abstandsgesetz wird I' mit dem Reduktionsfaktor

$$RF = \frac{a^2 \cdot Q_b}{b^2 \cdot Q_a}$$

multipliziert. Darin sind Q_a und Q_b die Blendenquerschnitte an den Meßstellen A und B, a und b die Entfernungen der Meßstellen von der Licht-

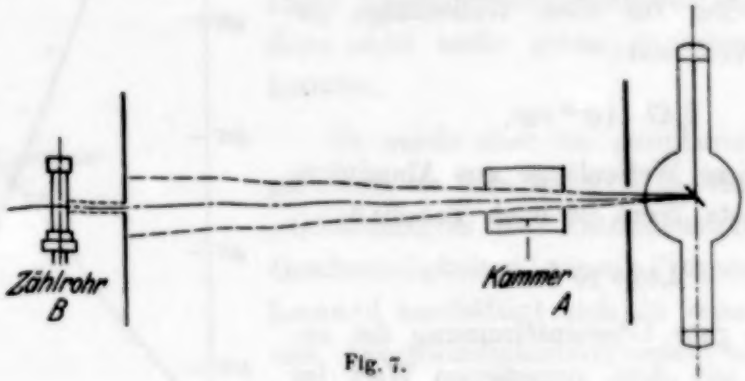


Fig. 7.

quelle. I' gibt also mit dem Reduktionsfaktor RF multipliziert die Strahlenintensität, die im Innern des Zählrohres wirksam ist, und zwar an deren Ionisationswirkung gemessen.

$$I = I' \cdot \frac{a^2 \cdot Q_b}{b^2 \cdot Q_a} = \frac{R/\sec}{\alpha_L} \cdot \frac{a^2 \cdot Q_b}{b^2 \cdot Q_a}.$$

(Die Schwächung des an das Zählrohr gelangenden Strahlenbündels durch Ausblendung und Entfernung war erforderlich, weil die aus der Ionisationskammer austretende Strahlung für das Zählrohr sonst zu stark gewesen wäre und die mechanische und elektrische Trägheit des Systems Zählrohr —Verstärker nur eine beschränkte Zählungszahl pro Sekunde fehlerfrei zu registrieren erlaubte.)

Von der im Zählrohr angekommenen Energie interessierte nur der Anteil, der innerhalb der „effektiven Schicht" absorbiert wird und für den Zählvorgang verantwortlich ist. Er ist in erster Annäherung:

$$E' = I \cdot 2\,\alpha_M\, d_{\text{eff. }M} = \frac{I'}{\alpha_L} \cdot 2\,\alpha_M\, d_{\text{eff. }M}.$$

E' ist die im Zählrohr wirksame Energie. Sie ist durch ihre *Ionisationswirkung* in der Kammer gemessen und in elektrostatischen Einheiten ausgedrückt. Sie muß nun in *absolute Energie* umgerechnet werden. Die absolute Energie des durch die Kammer gehenden Strahlenbündels ist größer als die Energiemenge, die durch ihre Ionisationswirkung gemessen wird, da zur Bildung eines Ionenpaares eine gewisse Ionisierungsarbeit gebraucht wird. Für die Ionisierungsarbeit wurde in dieser Arbeit der Wert

$$\varepsilon = 36 \text{ Volt pro Ionenpaar}$$

zugrunde gelegt, d. h. zur Bildung je eines Ionenpaares ist die Arbeit notwendig, die ein durch 36 Volt beschleunigtes Elektron leisten kann. Diese Arbeit entspricht:

$$A = 5{,}62 \cdot 10^{-11} \text{ Erg.}$$

Die an ihrer Ionisationswirkung gemessene „wirksame Energie" E' muß also um die Ionisationsarbeit A größer sein; es muß daher der Wert von E' mit A multipliziert werden. Da E' in elektrostatischen CGS ausgedrückt ist, wird $E' \cdot A$ noch durch die Ladung des Elektrons $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ dividiert. Damit ist die im Zählrohr wirksame Energie absolut

$$E = \frac{E' \cdot A}{4{,}77 \cdot 10^{-10}}.$$

Wird der Zahlenwert dieser Energie durch $h \cdot \nu$ dividiert, so bekommt man die der absorbierten „wirksamen Energie" entsprechende Quantenzahl.

Tabelle 9 zeigt die Umrechnungswerte von Ionisationsstrom in der Kammer bis zur entsprechenden Quantenzahl in der „effektiven Zählrohrschicht". Die letzte Spalte dieser Tabelle enthält die Zählungszahlen, die vom Zählrohr tatsächlich registriert worden sind. Sie wurden gemessen, indem das Zählrohr mit gleicher Strahlenqualität wie bei der Ionisationsmessung so lange bestrahlt wurde, wie für den Elektrometerablauf erforderlich war; bei der Zählrohrbestrahlung war dann das obenerwähnte Vorfilter von Zählrohrwandäquivalent, das bei der Ionisationsmessung benutzt wird, nicht mehr vorgeschaltet.

Tabelle 9. Aluminiumzählrohr.

λ	R/sec	J'	J	$[2\alpha d_{\text{eff. Al}}]$	E'	$E' \cdot A$	$[h \cdot \nu]$	Ber. Quant.	Z gemessen
0,165	$1{,}149 \cdot 10^{-3}$	91,8	$32{,}2 \cdot 10^{-2}$	$0{,}467 \cdot 10^{-4}$	$1{,}52 \cdot 10^{-5}$	$8{,}42 \cdot 10^{-16}$	$11{,}9 \cdot 10^{-8}$	(14,85	6,97)
0,195	0,741	36,0	12,60	0,686	0,863	4,84	10,07	10,10	7,5
0,247	0,591	14,16	4,94	1,182	0,582	3,26	7,95	8,61	7,23
0,330	0,617	6,18	2,16	2,42	0,552	2,93	5,95	10,30	8,33
0,400	0,479	2,69	0,941	3,70	0,340	1,96	4,91	8,36	6,50
0,515	1,178	3,87	1,358	4,08	0,475	2,66	3,82	(14,62	7,87)
0,630	1,368	1,972	0,691	2,47	0,170	0,955	3,12	6,41	7,39

Ein Vergleich zwischen berechneter Quantenzahl und registrierter Zählungszahl zeigt, daß *tatsächlich einzelne Quanten registriert worden sind.*

Wäre die Möglichkeit, daß ein Vielfaches an Quanten zur Auslösung einer Ionenlawine erforderlich sei, Tatsache, dann müßte die Spalte „berechnete Quantenzahl" ganze Vielfache von den Werten der Spalte „gemessene Zählungszahlen" enthalten.

Die Werte für die beiden Wellenlängen 0,165 und 0,515 fallen aus der Betrachtung heraus, da, wie festgestellt wurde, die Zähleinrichtung infolge elektrischer und mechanischer Trägheit nicht mehr als neun bis zehn Zählungen pro Sekunde registrieren konnte, also die beiden erforderlichen hohen Zahlen 14,85 und 14,62 pro Sekunde einfach nicht zählen konnte.

Tabelle 10 zeigt die analoge Berechnung der in der „effektiven Schicht" absorbierten Quantenzahlen für Eisen. Da bei den Aluminiumwerten noch Abweichungen von durchschnittlich 18% vorkamen, wurde bei den Eisenmessungen mit möglichster Genauigkeit verfahren und Mittelwerte aus zahlreichen Messungen benutzt; jeder Wert wurde etwa 20 mal gemessen. Da das Eisenzählrohr, wie bei den Vorversuchen festgestellt wurde, relativ mehr zählte als das Aluminiumrohr, wurde der Zählrohrblendenquerschnitt auf die Hälfte reduziert, die Meßwerte aber auf gleichen Blendenquerschnitt wie bei Al-Rohr umgerechnet. Auf diese Weise wurde es ermöglicht, daß bis zu 19 bis 20 Zählungen pro Sekunde ohne Fehler registriert werden konnten.

Tabelle 10. Eisenzählrohr.

λ	R/sec	J'	J	$[2\alpha_{\text{Fe}} d_{\text{eff. Fe}}]$	E'	$E' \cdot A$	$[h \cdot \nu]$	Ber. Quant.	Z gemessen
0,150	$6{,}170 \cdot 10^{-4}$	66,6	$23{,}4 \cdot 10^{-2}$	$1{,}78 \cdot 10^{-4}$	$4{,}15 \cdot 10^{-5}$	$23{,}2 \cdot 10^{-16}$	$13{,}08 \cdot 10^{-8}$	(37,3	14,29)
0,188	3,50	19,2	6,73	2,95	1,98	11,12	10,42	22,25	18,71
0,238	1,47	3,98	1,39	5,14	0,686	3,85	8,28	10,1	10,12
0,297	1,76	2,42	0,848	8,78	0,738	4,14	6,60	13,2	13,18
0,398	0,64	0,36	0,127	14,90	0,1905	1,063	4,94	4,54	4,20

Die letzten beiden Spalten von Tabelle 10 zeigen die Ergebnisse. Abgesehen von dem Meßwert für die Wellenlänge 0,150 Å, der wieder aus oben angegebenem Grunde ausfällt, stimmen Z berechnet und Z gemessen im Mittel gut überein. Z gemessen für die Wellenlänge 0,398 kann etwas zu klein sein, da vielleicht bei dieser Wellenlänge ein Teil der Energie schon in Fluoreszenzstrahlung verwandelt wird. Die mittlere Abweichung zwischen Z berechnet und Z gemessen beträgt nur noch etwa 6%. Wenn man berücksichtigt, wieviel Faktoren in die ganze Rechnung eingehen, die zum Teil nicht genau festliegen, wie z. B. die Zahl der Volt pro Ionenpaar, dann ist die Übereinstimmung der Zahl der berechneten Quanten mit den tatsächlichen Zählungszahlen sehr befriedigend.

Vor allen Dingen ist damit der Beweis erbracht, daß die Elektronenzählrohre einzelne in der „effektiven Schicht" absorbierte Quanten registrieren, wenn die in den Voruntersuchungen zu dieser Arbeit hinsichtlich Fadenpotentials festgelegten Voraussetzungen erfüllt sind. Werden diese Voraussetzungen nicht erfüllt, wie es z. B. bei negativen Fadenpotentialen der Fall ist, so werden, wie es diese absolute Energieberechnung gezeigt hat, nicht alle absorbierten Quanten gezählt.

Anpassung der Zählrohre an den Verwendungszweck. Nachdem so die Wirkungsweise der Elektronenzählrohre bei Wellenstrahlung geklärt ist und der Anschluß an deren Verhalten bei β-Teilchenstrahlung hergestellt wurde, kann man einige Aussagen darüber machen, wie man Zählrohre für Wellenstrahlung am zweckmäßigsten herstellt.

Man hat es in der Hand, den Grad der Empfindlichkeit in weiten Grenzen zu variieren, denn von den aufgestrahlten Strahlungsquanten werden um so mehr in Elektronen umgesetzt, je hochatomiger das Wandmaterial der Zählrohre ist. Damit die zu messende Strahlung, ehe sie in die „effektive Schicht" eintritt, nicht unnötig geschwächt wird, kann man die Zählrohrwand so dünn wie möglich machen. Zählrohre werden dann ein Maximum von der aufgestrahlten Energie zählen, wenn die Zählrohrwand etwa der „effektiven Schichtdicke" entspricht. Für solche dünnen Zählrohre wird man allerdings Wandmaterialien, wie z. B. Cellophan, benutzen, auf die man durch Kathodenzerstäubung eine Metallschicht von der Stärke der „effektiven Schichtdicke" aufbringt.

Wenn man die Empfindlichkeit der Zählrohre heruntersetzen will, braucht man nur die Strahlung auszublenden oder den Abstand des Rohres von der Strahlenquelle zu vergrößern. In vielen Fällen wird Filterung des Strahlenbündels genügen; man muß aber berücksichtigen, daß die Strahlenqualität dadurch verändert wird.

Die große Empfindlichkeit der Zählrohre ermöglicht immer eine starke Ausblendung des Strahlenbündels, so daß sie sich zur absoluten Intensitätsmessung von Spektrallinien gut eignen muß. Ebenso muß es sich für die Intensitätsmessungen bei Strahlenschutzuntersuchungen eignen, für die die ionometrische Methode schon zu unempfindlich ist.

Zusammenfassung.

1. Zählrohre zählen proportional der bestrahlten Oberfläche, wie durch sieben verschiedene Blenden festgestellt wurde.

2. Zählrohre zählen proportional der aufgestrahlten Intensität, wie durch Variation der Röntgenröhrenmilliamperezahl und des Abstandes gemessen wurde.

3. Die Zählungszahlen ergeben im Verhältnis zur Luftionisation bei variierten Wellenlängen Kurven, die für die Elektronenemission der Metalle charakteristisch sind. Damit ist erwiesen, daß die Umwandlung der Wellenstrahlung in zählbare Elektronen in der Metallwand vor sich geht, und die im Zählrohrinnern befindliche Luft bei den verwandten Drucken keinen meßbaren Anteil daran hat.

4. Bei bestimmter Wellenlänge richtet sich die Zählungszahl nach der Atomnummer des Wandmaterials.

5. Es wird der Begriff „effektive Schichtdicke" gebildet und solche Schichtdicken für Aluminium gemessen.

6. Daraus werden die „effektiven Schichtdicken" für Eisen abgeleitet und diese für die Wellenlänge 0,188 Å durch Messung bestätigt.

7. Es wird durch absolute Strahlenmessung für zwei verschiedene Metalle bewiesen, daß Elektronenzählrohre alle in der „effektiven Schicht" absorbierten Strahlenquanten zählen.

8. Es werden Anpassungs- und Verwendungsmöglichkeiten für Elektronenzählrohre gegeben.

Herrn Prof. Dr. Grebe bin ich für die stete Förderung dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Abhängigkeit der lichtelektrischen Emission des Kaliums von der Anordnung von atomaren Wasserstoff- und Kaliumschichten auf ihrer Oberfläche.

Von **P. I. Lukirsky** und **S. Rijanoff** in Leningrad.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1931.)

Zwei quantitativ gleiche Mengen von atomarem Wasserstoff, die vom Kalium nacheinander absorbiert sind, haben eine verschiedene Bindungsenergie gegenüber seiner Oberfläche. Man kann annehmen, daß die erste Menge, die eine maximale lichtelektrische Emission liefert und eine große Bindungsenergie hat, sich auf der Oberfläche unterhalb der oberen Schicht von Kaliumatomen befindet. Diese Annahme wurde von Fowler vorgeschlagen, der durch diese Anordnung des Wasserstoffs das Auftreten eines selektiven Photoeffekts zu erklären versuchte. Die Zunahme der lichtelektrischen Emission ist auf Kosten des Auftretens dieses selektiven Photoeffekts zurückzuführen. Die zweite Schicht der bei Zimmertemperatur absorbierten Wasserstoffatome lagert sich oberhalb der Kaliumatome.

Zur Prüfung der erwähnten Annahme wurden Versuche über die Aktivierung der Kaliumoberfläche bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Bei der Temperatur der flüssigen Luft (-180^0) wird nur ein Teil des Wasserstoffs absorbiert. Dabei nimmt die lichtelektrische Emission nicht, wie gewöhnlich, zu, sondern fällt sogar ab.

Nach Aufhören der Aktivierung und der Erwärmung des Kaliums erreicht die lichtelektrische Elektronenemission ihren maximalen Wert, der bei Zimmertemperatur erhalten wird. Dies zeigt, daß Wasserstoff, der sich ursprünglich oberhalb des Kaliums lagert, bei einer nachfolgenden Erwärmung in einen stabileren Zustand unterhalb der oberen Schicht der Kaliumatome übergeht.

Bei der Temperatur -112^0 C kann die maximale lichtelektrische Emission ohne nachfolgende Erwärmung erhalten werden.

In diesem Falle dringt aber der Wasserstoff unter die Schicht der Kaliumatome nur langsam ein. Außerdem wurden noch bei verschiedenen Temperaturen Versuche mit mehrfachen nacheinander aufgetragenen atomaren Wasserstoff- und Kaliumschichten ausgeführt.

Im Falle der flüssigen Luft wird immer die durch den Versuch gegebene Schichtenanordnung erhalten, worüber wir ebenfalls durch Untersuchung

der lichtelektrischen Emission urteilen können. Die erwähnten Versuche bestätigen die Grundhypothese und folglich auch die Fowlersche Hypothese über die Natur des selektiven Photoeffektes.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit wurde gezeigt[1]), daß bei der Absorption des atomaren Wasserstoffs durch eine Kaliumoberfläche die lichtelektrische Empfindlichkeit stark steigt, ihren maximalen Wert erreicht und dann bis auf 0,8 der ursprünglichen Empfindlichkeit von reinem Kalium abfällt, worauf die weitere Absorption von Wasserstoff aufhört (siehe Fig. 7 der erwähnten Arbeit).

Die dem Maximum der lichtelektrischen Elektronenemission entsprechende Schicht ($3 \cdot 10^{16}$ Wasserstoffatome/cm^2 Kalium) ist zweimal so klein wie die überhaupt mögliche Menge des absorbierten Wasserstoffs. Bezeichnet man als erste Schicht die Menge des absorbierten Wasserstoffs, welche der maximalen Emission entspricht, so kann leicht gezeigt werden, daß diese Schicht eine größere Bindungsenergie hat als die zweite, die nach der Anzahl der absorbierten Atome der ersten Schicht gleich ist. Dies kann durch den Versuch bestätigt werden, indem man das Photoelement bis 60 bis 80° C erwärmt. Dabei verflüchtigt sie die zweite adsorbierte Schicht leicht, und die Emission kehrt gleichzeitig zu dem Wert zurück, der der ersten Schicht entspricht, die bei dieser Erwärmung unzerstört bleibt (siehe die Fig. 9 und 10 der erwähnten Arbeit).

Diese Resultate zwingen zu der Annahme, daß es zwei Zustände des auf Kalium absorbierten Wasserstoffs gibt. Der eine — stabilere — entspricht dem Maximum des Photostromes, während der zweite weniger stabil ist.

Dabei sind, wie schon erwähnt, die in beiden Zuständen ad- bzw. absorbierten Mengen einander gleich. Man kann annehmen, daß diese beiden Zustände sich voneinander durch die Lage der adsorbierten Wasserstoffatome in bezug auf die Oberfläche des Kaliums unterscheiden. Ein sich auf der Kaliumoberfläche befindendes Wasserstoffatom und ein Atom, das sich innerhalb dieser befindet, müssen unzweifelhaft verschiedene potentielle Bindungsenergien haben. Setzt man voraus, daß im Inneren die Bindungsenergie größer ist, so muß man bei Zimmertemperatur sofort die stabilere Adsorption erhalten, d. h. der atomare Wasserstoff der ersten Schicht tritt unter die Oberflächenschicht der Kaliumatome. Diese erste Schicht wird sich direkt unterhalb der einatomigen Kaliumschicht anordnen und wird in die Tiefe entweder gar nicht oder nur sehr langsam wandern.

---

[1]) S. Rijanoff, ZS. f. Phys. **71**, 325, 1931.

Das weitere Eindringen mußte als reine Diffusionserscheinung betrachtet werden, da die potentielle Energie des Wasserstoffatoms sich mit seinem weiteren Eindringen nicht beträchtlich ändern kann. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist anscheinend klein, da im Laufe des Versuchs das weitere Eindringen des Wasserstoffs nicht beobachtet wurde. Die Annahme, daß die stabilere Wasserstoffschicht, die eine maximale Lichtempfindlichkeit liefert, unterhalb der oberen Schicht von Kaliumatomen angeordnet ist, stimmt mit der Fowlerschen Vorstellung überein. Fowler[1]) nimmt nämlich an, daß die Lage des Wasserstoffs, der elektro-negativer als Kalium ist, unter der oberen Schicht der Kaliumatome infolge des Auftretens eines intensiven selektiven Effektes eine maximale lichtelektrische Emission liefert. In unserem Falle ist die maximale lichtelektrische Emission unzweifelhaft selektiven Ursprungs, da zur Zunahme des Photoeffektes um das 30fache eine sehr starke Änderung der Austrittsarbeit von Elektronen erforderlich wäre.

Ferner wäre es plausibel anzunehmen, daß die zweite weniger stabile Schicht sich oberhalb der Kaliumatome anordnet. Die lichtelektrische Elektronenemission ist in diesem Falle sogar niedriger als bei reinem Kalium (etwa 80%). Die weitere Adsorption von Wasserstoff geht nicht vor sich, wie es in den früheren Versuchen gezeigt wurde, weil die weiteren Anteile des atomaren Wasserstoffs eine schon mit Wasserstoff bedeckte Oberfläche treffen, was anscheinend eine weitere Adsorption ausschließt.

Um sich zu überzeugen, daß die Adsorption des atomaren Wasserstoffs in der erwähnten Weise stattfindet, sind folgende Versuche ausgeführt worden. Nach unserer Vorstellung muß der atomare Wasserstoff, der die Kaliumobertläche bei Zimmertemperatur trifft, sehr rasch unter die obere Schicht von Kaliumatomen übergehen. Die Geschwindigkeit dieses Übergangs muß von der Temperatur, bei welcher dieser Prozeß vorgeht, abhängen. Taucht man das Photoelement, das ebenso wie es in der vorhergehenden Arbeit beschrieben wurde, hergestellt und entgast ist, in ein Dewar-Gefäß mit flüssiger Luft ein, so muß die äußere Glaswand und auch das auf sie aufgetragene Kalium die Temperatur der flüssigen Luft annehmen. Nach der Messung der lichtelektrischen Elektronenemission des reinen Kaliums bei einer Beleuchtung mit einer gewöhnlichen Glühlampe wurde in das System Wasserstoff durch eine von beiden Seiten geschlossene Palladiumröhre eingelassen und durch Erhitzung eines Wolframfadens, der in dem zylindrischen Photoelemente axial ausgespannt war, wurde der

[1]) R. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 123, 1930.

atomare Wasserstoff erhalten, der auf der Kaliumoberfläche adsorbiert wurde. Die Menge des adsorbierten Wasserstoffs wurde nach der Druckänderung des Wasserstoffs im System bestimmt, wobei selbstverständlich der Unterschied der Temperaturen im Gefäß und im McLeodschen Manometer berücksichtigt wurde. Es wurde jedesmal ein kleiner Anteil des atomaren Wasserstoffs adsorbiert, worauf Wasserstoff aus dem System entfernt wurde und im Vakuum eine neue Messung der gesamten lichtelektrischen Emission ausgeführt wurde (Sättigungsstrom).

Fig. 1 veranschaulicht die Beobachtungsergebnisse.

Kurve *B* zeigt die lichtelektrische Elektronenemission, die sich nach einzelnen Glühungen des Wolframfadens für ein bestimmtes Zeitintervall, das den Einteilungen der Abszissenachse proportional ist, ergibt. Kurve *A* gibt die Gesamtmenge des absorbierten Wasserstoffs vom Augenblick der ersten Glühung des Wolframfadens.

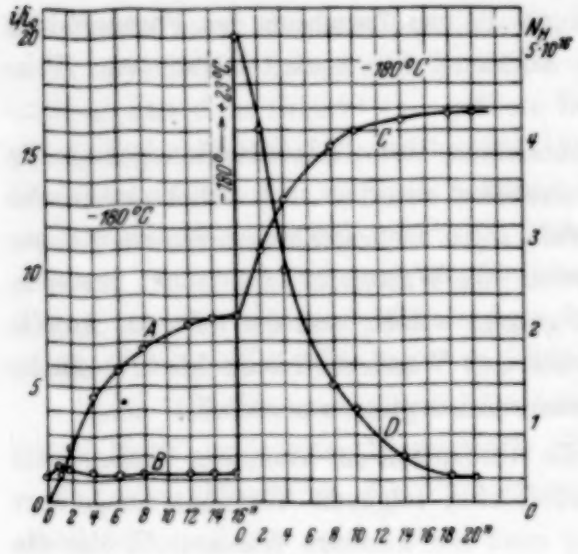


Fig. 1.

In diesem Falle ebenso wie bei Zimmertemperatur findet eine Adsorption des Wasserstoffs statt. Hier strebt aber die Kurve *A* sehr rasch zur Sättigung, wobei die Gesamtmenge des adsorbierten Wasserstoffs genau zweimal kleiner ist als die Menge, welche bei Zimmertemperatur ad- und absorbiert wurde. Dies zeigt, daß im Falle der Temperatur der flüssigen Luft die Adsorption einen anderen Charakter hat. Falls bei Zimmertemperatur zwei Anteile des Wasserstoffs ad- und absorbiert werden können, so kann in diesem Falle nur ein Anteil adsorbiert werden. Ferner wurde bei Zimmertemperatur eine verlangsamte Adsorption des Wasserstoffs nur bei der Adsorption der zweiten Schicht, die sich gemäß unserer Annahme oberhalb der Kaliums lagert, beobachtet: im Falle der Temperatur der flüssigen Luft tritt diese Verzögerung sofort auf. Schon diese Vergleichung der Adsorptionskurven zwingt zur Annahme, daß im Falle der Temperatur der flüssigen Luft der adsorbierte Wasserstoff sich nur oberhalb des Kaliums anordnet; deshalb tritt auch die Verzögerung der Adsorption so schnell auf, da nun ein immer zunehmender Teil der

äußeren Oberfläche durch Wasserstoff besetzt wird. Da kein Eindringen des Wasserstoffs unterhalb der Schicht von Kaliumatomen stattfindet, wird außerdem die Gesamtmenge der adsorbierten Wasserstoffatome genau zweimal kleiner. Die lichtelektrischen Messungen bestätigen unsere Annahme.

Bei Zimmertemperatur wird die Absorption des Wasserstoffs von einer Zunahme der lichtelektrischen Elektronenemission begleitet, während in diesem Falle eine Abnahme beobachtet wird. Die Gesamtmenge des absorbierten Wasserstoffs (eine Schicht) ergab bei Zimmertemperatur eine maximale Emission, die um das 30fache größer ist als im Falle des reinen Kaliums; dieselbe Menge des adsorbierten Wasserstoffs ergibt im Falle der Temperatur der flüssigen Luft eine kleinere Emission als die des reinen Kaliums.

Nach der Aufnahme der *A*- und *B*-Kurven wurde der Wasserstoff aus dem Photoelement entfernt, und diese erniedrigte Empfindlichkeit wurde eine lange Zeit als ganz stabil beobachtet. Dann wurde das Dewarsche Gefäß entfernt. Infolgedessen tritt eine Erwärmung des Glases und des Kaliums bis zur Zimmertemperatur auf (die sprunghafte Änderung der Kurven auf Fig. 1). Bei solcher Erwärmung nimmt die lichtelektrische Emission des Kaliums ohne irgendeine äußere Einwirkung bis zu einem Wert zu, der seiner Größenordnung nach demjenigen gleich ist, welcher bei Zimmertemperatur durch die Absorption einer Wasserstoffschicht erhalten wird ($3 \cdot 10^6$ Atome). Daraus folgt, daß bei der Erwärmung des Kaliums von -180^0 C bis zur Zimmertemperatur der adsorbierte Wasserstoff vollkommen in eine stabilere Lage unterhalb der Oberflächenschicht der Kaliumatome übergeht. Setzt man das Photoelement wieder in die flüssige Luft ein, so wird diese maximale Emission beibehalten. Ferner wird in das System Wasserstoff eingelassen und dann nacheinander kleine Mengen vom atomaren Wasserstoff in derselben Weise adsorbiert, wobei jedesmal die lichtelektrische Emission gemessen wird. Kurve *C* ergibt die Gesamtzahl der absorbierten Wasserstoffatome. Wie wir sehen, tritt die früher beendete Adsorption des Wasserstoffs wieder auf, da die äußere Kaliumoberfläche wiederum gereinigt ist.

In diesem Falle geht die Adsorption bis zu derselben Gesamtmenge wie früher vor sich (Kurve *A*), wobei sie denselben Charakter hat. Parallel mit der Adsorption des Wasserstoffs fällt die Emission (Kurve *D*) ebenso wie bei der Adsorption der zweiten Schicht bei den Versuchen bei Zimmertemperatur bis zu einem Grenzwert, der zwei Schichten von Wasserstoff entspricht. Die nachfolgende Erwärmung des Kaliums bei Zimmertempe-

ratur ändert die Eigenschaften seiner Obertläche nicht, weil die stabilere Lage des Wasserstoffs unterhalb der oberen Schicht vom Kalium schon von dem früher adsorbierten Wasserstoff besetzt ist.

Ähnliche Beobachtungen sind bei einer Temperatur des Kaliums von — 112° C ausgeführt worden, wozu das Dewarsche Gefäß mit schmelzendem Toluol gefüllt wurde.

Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 2 aufgetragen.

Die Kurve *A* veranschaulicht die lichtelektrische Emission bei nacheinander adsorbierten Wasserstoffanteilen. Wie man sieht, tritt im Laufe des Versuchs (10 Sekunden) keine merkliche Änderung der Emission auf. Wenn man dann die weitere Aktivierung aufhält und den Wasserstoff entfernt, so steigt auch ohne Erwärmung des Kaliums bei derselben Temperatur

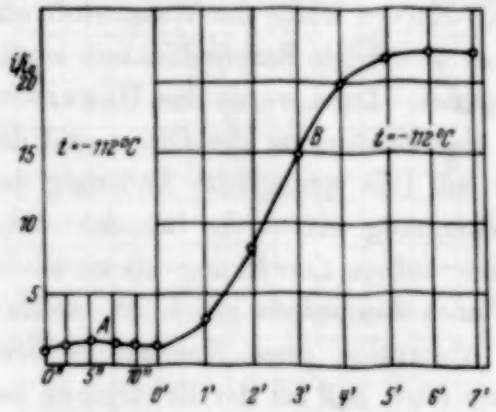


Fig. 2.

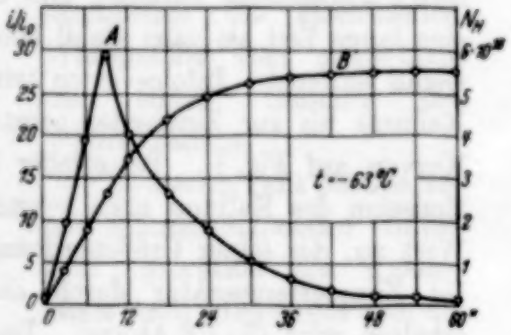


Fig. 3.

(— 112° C) die Emission anfangs sehr rasch an und nähert sich sodann einem Wert, welcher der maximalen Empfindlichkeit entspricht. In diesem Falle, ebenso wie im Falle der Temperatur der flüssigen Luft, lagert sich der Wasserstoff zunächst oberhalb des Kaliums und geht dann langsam in einen stabileren Zustand unter der Schicht der Kaliumatome über, wobei hier der Übergang ohne Erwärmung geschieht.

Fig. 3 veranschaulicht die bei der Temperatur — 63° (Schmelzpunkt des Chloroforms) erhaltenen Ergebnisse.

In diesem Falle stimmen die Kurve *B* (Absorption des Wasserstoffs) und die Kurve *A* (lichtelektrische Elektronenemission) mit den früher erhaltenen Kurven bei der Temperatur — 63° C überein (siehe Fig. 7 und 8 der erwähnten Arbeit). Dies zeigt, daß bei — 63° C der Wasserstoff in einen stabilen Zustand unter die Schicht der Kaliumatome sehr rasch übergeht.

Wir sehen also, daß man durch Erniedrigung der Temperatur des Kaliums in sehr starkem Grade den Übergangsprozeß des Wasserstoffs in einen stabileren Zustand verlangsamen kann; außerdem ist noch zu ersehen, daß bei der Adsorption zunächst der weniger stabile Zustand realisiert wird, der der Anordnung des Wasserstoffs über dem Kalium entspricht. Diese Annahme wird noch überzeugender bestätigt durch Versuche mit Kondensation von Kalium auf seiner Oberfläche, die durch Adsorption des atomaren Wasserstoffs geändert ist.

Versuche, deren Ergebnisse in Fig. 4 dargestellt sind, wurden folgendermaßen ausgeführt. Nach dem Erhalten des Grenzwertes der Adsorption und des lichtelektrischen Stromes (Kurve *A* für den lichtelektrischen Strom) bei der Temperatur der flüssigen Luft wird Kalium auf der Oberfläche durch die Erwärmung eines speziell vorbereiteten Ansatzrohres kondensiert. Auf der Kurve *B* sind die nacheinander folgenden Werte des lichtelektrischen Stromes angegeben, die in einem Zeitintervall zwischen zwei nacheinander folgenden Kaliumkondensationen aufgenommen waren. Die einzelnen Punkte dieser Kurve, ebenso wie in allen nachfolgenden Kurven, entsprechen nicht den gleichen Mengen von kondensiertem Kalium; sie sind in der Figur nur der Anschaulichkeit halber aufgetragen.

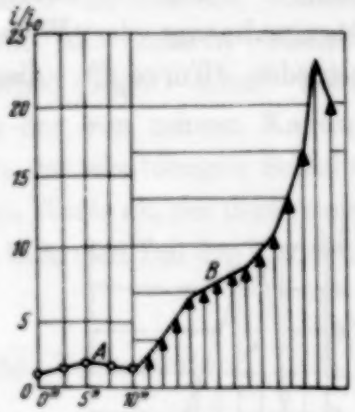


Fig. 4.

Wir sehen, daß beim Auftragen des Kaliums die lichtelektrische Emission bis zu einem maximalen Wert wächst und dann abzufallen beginnt. Dieser Versuch ist eine künstliche Realisierung der hypothetisch nacheinander folgenden Anordnung von Kalium und Wasserstoffschichten für die maximale lichtelektrische Elektronenemission. In diesem Falle tragen wir Kalium auf die Oberfläche, die mit einer Schicht vom Wasserstoff bedeckt wird. Wird dieser Versuch nach der Aktivierung der Kaliumoberfläche mit Wasserstoffs bei Zimmertemperatur ausgeführt, wobei die Aktivierung nach der Absorption der ersten Wasserstoffschicht aufhört, so erhalten wir die Ergebnisse, die in Fig. 5 dargestellt sind. Die Kurve *A* gibt die lichtelektrische Emission bei der Adsorption der Wasserstoffschicht, die Kurve *B* die nacheinander folgenden Werte des lichtelektrischen Stromes, der bei Kaliumkondensation erhalten wird.

Wir sehen, daß im Gegenteil zu den Daten, die wir bei der Temperatur der flüssigen Luft erhielten, hier die Emission bis zu dem Wert fällt, der

dem reinen Kalium ungefähr entspricht. Dies wird dadurch erklärt, daß in diesem Falle der Wasserstoff sich schon in einer stabileren Lage unter der Schicht von Kaliumatomen befand.

Dieselbe Kondensation des Kaliums wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt auf einer Oberfläche, welche die doppelte Menge vor Wasserstoff ab- und adsorbiert hat und dementsprechend eine lichtelektrische Grenzemission besitzt (nach der Änderung des lichtelektrischen Stromes gemäß der Kurve *A*, Fig. 6). Die Werte des lichtelektrischen Stromes bei nacheinander kondensierten Kaliumanteilen sind durch die Punkte der Kurve *B* angegeben. Wie man sieht, beginnt der lichtelektrische Strom wieder zu steigen. Nach dem Erreichen des Maximums wurde wieder die mögliche Maximalmenge des Wasserstoffs, die einer Schicht entspricht, abgeschieden (Kurve *C*); dies führte wiederum zur Erniedrigung des lichtelektrischen Stromes. Ferner wurde eine neue Kaliumkondensation ausgeführt (Kurve *D*), und es entstand eine neue Zunahme des lichtelektrischen Stromes, der ein Maximum erreichte und dann abzunehmen begann bis zu dem Wert des reinen Kaliums. Obgleich wir in den letzten Versuchen die Mengen des aufgetragenen Kaliums nicht dosieren konnten, ergeben sie unzweifelhaft das qualitative Bild derjenigen Änderung des lichtelektrischen Stromes, welche infolge der Kondensation des Kaliums in Mengen, die einatomigen Schichten entsprechen, auftritt.

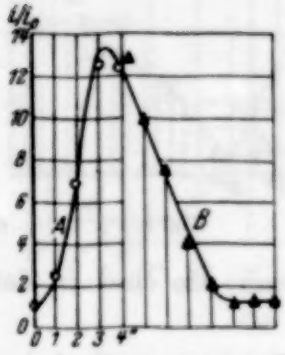


Fig. 5.

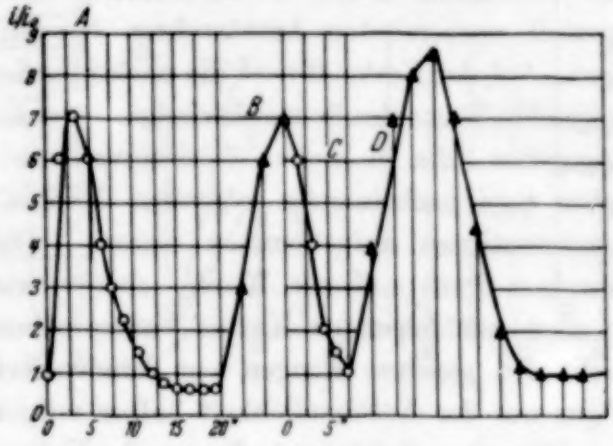


Fig. 6.

Die Gesamtheit dieser Versuche zeigt, daß sich die beiden Wasserstoffschichten, die nach der Anzahl der Atome einander gleich, aber nach der Bindungsenergie verschieden sind, voneinander durch ihre Lage unterhalb oder oberhalb der oberen Schicht der Kaliumatome unterscheiden. Hier ersehen wir die vollkommene Übereinstimmung unserer Versuchs-

daten mit der Fowlerschen Vorstellung über die Natur des selektiven lichtelektrischen Effektes.

Aus den Versuchen folgt, daß der maximale lichtelektrische Strom bei der Anordnung des Wasserstoffs unter der Oberflächenschicht von Kaliumatomen erhalten wird. Die Wasserstoffschicht ist gerade diejenige elektronegative Zwischenschicht, die nach Fowler für den intensiven selektiven Photoeffekt erforderlich ist. Als Resultat unserer Versuche folgt, daß die Fowlersche zweimal wiederholte Schicht (Kurve *B*, Fig. 6), d. h. die Schicht mit der Atomanordnung: Kalium H—K—H—K ebenfalls einen intensiven Photoeffekt ergibt.

Ferner ergeben die Schicht Kalium —H—, die Schicht Kalium —H—K—H— (Kurve *A*, Fig. 6), ebenso wie die Schicht Kalium —H—K—H—K—H— (Kurve *C* von derselben Figur) einen lichtelektrischen Strom, der sogar kleiner ist als der von reinem Kalium. Überschreitet die Schicht von Kalium die Dicke der einatomigen Schicht, so fällt der lichtelektrische Strom rasch bis zu dem Werte ab, der dem reinen Kalium entspricht (siehe Kurve *B*, Fig. 5 und den fallenden Teil der Kurve *D*, Fig. 6).

Leningrad, „Swetlana"-Werke, Physikalisches Laboratorium.

Über Strömungsdoppelbrechung.

Von **Paul Boeder** in Göttingen.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1932.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine Theorie der Strömungsdoppelbrechung der Kolloide entwickelt. Da Strömungsdoppelbrechung durch Orientierung stäbchenförmiger Teilchen zustande kommt, wird in dem ersten Abschnitt die Richtungsverteilung ϱ der Teilchen eines zwischen zwei koaxialen Zylindern liegenden Flüssigkeitsbereichs diskutiert. Zwei die Richtungsänderung eines Teilchens bestimmende Einflüsse werden in Betracht gezogen: 1. die einer Orientierung entgegenwirkende Brownsche Bewegung, 2. die auf die Teilchen orientierend wirkende Scherbewegung, die durch Rotation des einen Zylinders zustande kommt. Während das ebene Verteilungsproblem vollständig gelöst wird, läßt sich wegen der Kompliziertheit der Differentialgleichung des räumlichen Problems nur eine Näherungslösung für kleine Werte des Parameters α angeben, wo α der Quotient β/D ist (Schergeschwindigkeit durch Diffusionskonstante). — Im zweiten Teil wird die Lösung des Verteilungsproblems optisch interpretiert: d. h. es wird angegeben, welcher Betrag der Doppelbrechung Θ und welcher Auslöschwinkel χ einer beliebigen Richtungsverteilung ϱ entspricht. Da die Hauptformeln $\Theta = \Theta(\alpha)$, $\chi = \chi(\alpha)$ α als unabhängige Variable enthalten, ergibt sich das Hauptresultat der Arbeit, nämlich die Bestimmung von D mittels einer einzigen Messung des zu einer bekannten Schergeschwindigkeit β gehörigen Auslöschwinkels χ. — Im dritten Teil werden Versuchsergebnisse angegeben und mit der Theorie verglichen.

Einleitung.

Qualitativ kennt man mechanisch erzwungene Doppelbrechung einiger viskoser Flüssigkeiten seit Maxwell[1]). Quantitative Untersuchungen dieser Erscheinung setzten erst ein, nachdem Freundlich, Zocher u. a. experimentell bewiesen hatten, daß Strömungsdoppelbrechung durch Orientierung stäbchenförmiger Teilchen zustande kommt[2]). Damit hatte man nämlich eine Beziehung der optischen Anisotropie zur molekularen Gestalt gefunden, mittels der man auf Lösung physikochemischer Fragen von großer allgemeiner Bedeutung hoffen durfte. So zeigten Vorländer und Walter[3]) u. a. wie man bei amorphen, chemisch-molekular einheitlichen Ölen mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung Aussagen über Molekülform

[1]) A. Kundt, Wied. Ann. **13**, 110, 1881; G. de Metz, ebenda **35**, 497, 1888; K. Umlauf, ebenda **45**, 304, 1892.

[2]) H. Diesselhorst, H. Freundlich u. W. Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 453; H. Diesselhorst u. H. Freundlich, Phys. ZS. **17**, 117, 1916; H. Zocher, ZS. f. phys. Chem. **98**, 293, 1921.

[3]) ZS. f. phys. Chem. **118**, 1, 1925.

und -größe machen kann. Eine molekulare Theorie hierzu wurde von Raman und Krishnan[1]) geliefert.

Kolloide Lösungen, bei denen es sich im Gegensatz zu den einheitlichen Stoffen meistens um sehr lange Teilchen handelt, die in zahlreichen kleineren, kugelförmigen Lösungsmolekülen eingebettet sind, wurden namentlich von Freundlich und seinen Mitarbeitern[2]) und R. Signer[3]) an einigen Beispielen näher untersucht. Die Lösungen zeigten ein in vieler Hinsicht anderes optisches Verhalten als die einheitlichen Flüssigkeiten. Es erscheint daher wünschenswert, eine besondere Theorie der Strömungsdoppelbrechung der Kolloide zu schaffen, eine Aufgabe, deren Lösung wir im folgenden anstreben werden.

I. Das Verteilungsproblem.

§ 1. Physikalische Grundlagen und Problemstellung. Wie der Name Strömungsdoppelbrechung andeutet, tritt diese Erscheinung beim Strömen mancher Flüssigkeiten auf, und da sie das Ergebnis einer Gleichrichtung von Teilchen ist, handelt es sich dabei um geordnete Flüssigkeitsbewegungen, die sogenannten Schichten- oder Laminarströmungen. Infolge des Geschwindigkeitsgefälles senkrecht zu den Flüssigkeitsschichten wird die Flüssigkeit in einen Spannungszustand versetzt, unter dessen orientierendem Einfluß sie anisotropen Charakter annimmt. Den einfachsten Fall einer Schichtenströmung, nämlich eine Strömung mit linearer Geschwindigkeitsverteilung, kann man mit genügender Genauigkeit verwirklichen, wenn man die Flüssigkeit in den Hohlraum zwischen zwei koaxialen Zylindern bringt, von denen der eine rotiert. Dabei ist wohl zu beachten, daß es nach G. I. Taylor[4]) für die Winkelgeschwindigkeit, bei der eine laminare Strömung stabil verläuft, eine obere Grenze gibt, durch deren Überschreitung das Strömungsbild für unsere Zwecke unbrauchbar wird. An diese Versuchsanordnung, den sogenannten Couetteapparat, wollen wir zur Fixierung der Vorstellungen bei allen folgenden Überlegungen denken, wodurch jedoch ihre Anwendbarkeit auf andere Fälle laminarer Strömungen, z. B. Strömung durch ein Rohr, nicht eingeschränkt wird. Wir legen nämlich allen unseren Betrachtungen einen kleinen Bereich zugrunde, den wir uns an irgendeiner Stelle der Flüssigkeit abgegrenzt denken, und der relativ zur bewegten Flüssigkeit ruhen möge. Dieser Bereich enthalte, in zahl-

[1]) C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Phil. Mag. **5**, 769, 1928.
[2]) H. Freundlich, F. Stapelfeld u. H. Zocher, ZS. f. phys. Chem. **114**, 161, 1925.
[3]) R. Signer, ebenda (A) **150**, 257, 1930.
[4]) G. I. Taylor, Phil. Trans. (A) **223**, 289, 1923.

reichen Lösungsmolekülen eingebettet, stäbchenförmige kolloide Teilchen, etwa Rotationsellipsoide, von denen wir ausschließlich die Richtung ihrer geometrischen Hauptachsen studieren wollen. Wir gehen dabei aus von der Annahme, daß beim Strömen der Flüssigkeit durch den Bereich nicht nur die Anzahl, sondern auch die Richtungen der abwandernden Teilchen im Mittel von den neu hinzuströmenden ersetzt werden, und ferner, daß im Falle der ruhenden Flüssigkeit, d. h. wenn die Teilchen nur den Gesetzen der Brownschen Bewegung unterworfen sind, im zeitlichen Mittel keine Richtungen von den Teilchen des Bereichs bevorzugt werden. Die Fragen, die wir nun zunächst zu beantworten trachten, sind folgende: Wie ändert sich diese Richtungsverteilung im Falle der Bewegung; gibt es beim Strömen Richtungen, die von den Teilchen bevorzugt werden und welches sind solche Richtungen?

§ 2. Aufstellung der Differentialgleichung für die Richtungsverteilung. Zunächst möge uns das ebene Problem beschäftigen, d. h. der Bereich, den wir zugrunde legen, sei ein Stück einer Schnittebene, die wir uns senk-

Fig. 1.

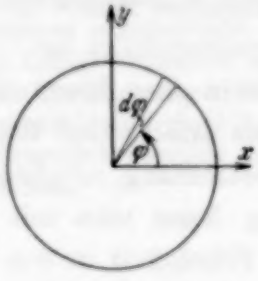


Fig. 2.

recht zur Achse der koaxialen Kreiszylinder gelegt denken. Wir wollen also unsere Aufmerksamkeit vorläufig nur auf die Richtung derjenigen Teilchen lenken, deren geometrische Längsachsen in diesem ebenen Bereich liegen und deren Richtungsänderungen sich auch nur in dieser Ebene vollziehen können (Fig. 1).

Unser rechtwinkliges Koordinatensystem legen wir in dieser Ebene ein für allemal so, daß die x-Achse die Richtung einer Tangente an einen der Kreiszylinder hat und die y-Achse die Zylinderachse schneidet. Den Winkel, den die Längsachse eines Teilchens mit der positiven x-Achse bildet, wollen wir φ nennen. Mit $\varrho(\varphi)$ bezeichnen wir die Dichte der Teilchenrichtung abhängig vom Winkel φ, d. h. also, wenn ΔA die Anzahl der Teilchen ist, deren Richtung zwischen φ und $\varphi + \Delta\varphi$ liegt, so soll ϱ durch den symbolisch zu verstehenden Ausdruck $\varrho = \lim_{\Delta\varphi \to 0} \frac{\Delta A}{\Delta \varphi}$ definiert

sein. Alle Richtungen φ, die bei den Teilchen unseres Bereichs vorkommen, denken wir uns auf einem Kreise aufgetragen. Die vorausgesetzte gleichmäßige Verteilung der Richtungen im Zustand der Ruhe wird sich durch eine gleichmäßige Belegung des Kreises geltend machen (Fig. 2). Analytisch heißt das, daß, gemittelt über ein hinreichend großes Zeitintervall, $\bar{\varrho}(\varphi) = \text{const}$ ist. Wir setzen willkürlich $\bar{\varrho}(\varphi) = 1$. Damit haben wir zugleich die Anzahl der betrachteten Teilchen normiert; wir erhalten nämlich durch Summation über alle Winkel

$$\int_0^{\pi} \bar{\varrho}(\varphi)\, d\varphi = \int_0^{\pi} d\varphi = \pi. \tag{1}$$

Die zeitliche Änderung von ϱ fassen wir als das Ergebnis zweier Einflüsse auf, die sich superponieren, die wir aber getrennt betrachten wollen. Den einen, einer Orientierung entgegenwirkenden Einfluß liefert die Brownsche Bewegung. Um die zeitliche Änderung infolge der Brownschen Bewegung zu studieren, betrachten wir ein Intervall φ, $\varphi + d\varphi$ unseres Dichtekreises. Die Anzahl der Richtungen, die bei φ sozusagen über die Grenze des Intervalls strömen, ist proportional der Änderung von ϱ in bezug auf φ, also $D \dfrac{\partial \varrho}{\partial \varphi}$, wo der Proportionalitätsfaktor D die Diffusionskonstante, d. h. die mittlere Winkelgeschwindigkeit ist, mit der ein Teilchen diejenige Lage aufzusuchen strebt, die der gleichmäßigen Verteilung der Richtungen entspricht. Die Anzahl der Richtungen, die bei $\varphi + d\varphi$ strömen, ist

$$\left(D \frac{\partial \varrho}{\partial \varphi}\right)_{\varphi + d\varphi} = D \frac{\partial \varrho}{\partial \varphi} + D \frac{\partial^2 \varrho}{\partial \varphi^2} d\varphi.$$

Der Überschuß der in der Zeiteinheit einströmenden gegenüber den ausströmenden Richtungen ist gleich der zeitlichen Änderung von ϱ im Intervall $d\varphi$, so daß

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t}\right)_B = D \frac{\partial^2 \varrho}{\partial \varphi^2}\ ^{1}). \tag{2}$$

Den zweiten, auf die Änderung von ϱ wirkenden Einfluß übt die Strömung aus, die durch die Rotation z. B. des inneren Zylinders hervorgerufen wird. Die Flüssigkeit strömt auf konzentrischen Kreisen mit einer Geschwindigkeit, die von der Geschwindigkeit der am inneren Zylinder haftenden Schicht

---

[1]) $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t}\right)_B$: Änderung, die die Brownsche Bewegung hervorruft; $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t}\right)_S$: Änderung, die die Strömung hervorruft.

bis auf Null, nämlich bis auf die Geschwindigkeit der am äußeren, ruhenden Zylinder haftenden Schicht linear abnimmt. Die Schergeschwindigkeit oder das Gefälle ist also für die ganze Spaltbreite konstant; wir erhalten dafür sehr einfach

$$\beta = \frac{r_i \Omega}{r_a - r_i}, \tag{3}$$

wenn mit β das Gefälle, mit r_i, r_a der Radius des inneren bzw. des äußeren Zylinders und mit Ω die Winkelgeschwindigkeit des inneren Zylinders bezeichnet wird.

Wegen der Konstanz des Gefälles wird allen zu den Schichten senkrecht liegenden flüssigen geraden Linien dieselbe Winkelgeschwindigkeit β erteilt. Dasselbe soll zutreffen für alle Teilchen, deren Längsachse senkrecht zu den Schichten liegt, für die also $\varphi = 90^0$ ist. Die Winkelgeschwindigkeit, die allen Teilchen von der beliebigen Richtung φ erteilt wird, wollen wir mit $\omega(\varphi)$ bezeichnen. Sie ist leicht zu errechnen, wenn wir uns ein Teilchen als Diagonale eines von zwei Flüssigkeitsschichten berandeten Rechtecks denken — von den Krümmungen wollen wir bei der Winzigkeit der Teilchen absehen. Dieses Rechteck erleidet bei der Strömung eine Deformation, bei der, wie schon gesagt, die senkrecht zu den Schichten liegenden Seiten eine Winkelgeschwindigkeit β erfahren. Es gilt also nun zu ermitteln, welche Winkelgeschwindigkeit die Diagonale des Rechtecks bei dieser Deformation erhält (Fig. 3). Eine leichte Rechnung ergibt

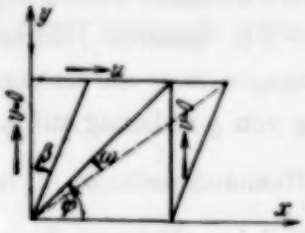


Fig. 3.

$$\omega(\varphi) = -\beta \sin^2 \varphi. \tag{4}$$

Abgesehen von der Brownschen Bewegung strömen also bei φ in das Dichtekreisintervall in der Zeiteinheit $(\varrho\omega)_\varphi$ Teilchen ein. Bei $\varphi + d\varphi$ strömen dagegen $(\varrho\omega)_{\varphi + d\varphi}$ Teilchen aus. Die Differenz dieser beiden Ausdrücke ergibt die Änderung von ϱ in der Zeiteinheit für das Intervall $d\varphi$ und damit

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t}\right)_s = -\frac{\partial(\varrho\omega)}{\partial \varphi}. \tag{5}$$

Die Gleichungen (2) und (5) zusammengefaßt ergeben die Differentialgleichung für die Richtungsverteilung ϱ der Teilchen im ebenen Problem:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \varrho}{\partial \varphi^2} - \frac{\partial(\varrho\omega)}{\partial \varphi}. \tag{6}$$

In bezug auf die Ableitung der Gleichung für das räumliche Problem kann hier wegen Platzmangels nur gesagt werden, daß analoge Überlegungen wie oben, bei denen nur an Stelle des Dichtekreises die Dichtekugel, an Stelle des deformierten Rechtecks das Parallelepiped tritt, auf die partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = D\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\frac{\partial \varrho}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 \varrho}{\partial \varphi^2}\right) - \frac{\partial(\varrho\omega_\vartheta \sin\vartheta)}{\sin\vartheta\,\partial\vartheta} - \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial(\varrho\omega_\varphi)}{\partial\varphi} \quad (7)$$

führen, wo

$$\omega_\varphi = -\beta \sin^2\varphi \sin\vartheta, \quad (8)$$

$$\omega_\vartheta = \beta/4 \sin 2\varphi \sin 2\vartheta. \quad (9)$$

§ 3. Lösung des ebenen Problems für den stationären Fall. Wir wollen jetzt Gleichung (6) lösen für den Fall, daß $\partial\varrho/\partial t = 0$ ist. Wir erhalten also folgende Gleichung:

$$D\frac{\partial^2 \varrho}{\partial \varphi^2} - \frac{\partial(\varrho\omega)}{\partial\varphi} = 0. \quad (10)$$

Nach einmaliger Integration ergibt sich sofort

$$D\frac{\partial \varrho}{\partial \varphi} - \varrho\omega = C_1 \quad (11)$$

oder mit Hilfe von (4) und Division durch D:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial \varphi} + \alpha\varrho\sin^2\varphi = C, \quad (11\,a)$$

worin wir $\beta/D = \alpha$ gesetzt haben. Die Lösung dieser Differentialgleichung muß periodisch von der Periode π sein, da eine Richtungsänderung eines Teilchens um π keinen Einfluß auf die Dichte ϱ haben kann. Auf elementare Weise ergibt sich diese periodische Lösung, wenn wir für

$$e^{\alpha\left(\frac{\varphi}{2} - \frac{\sin 2\varphi}{4}\right)} = \psi(\varphi, \alpha)$$

setzen, zu

$$\varrho = \frac{\pi\int_{\varphi}^{\pi+\varphi} \frac{\psi(\varphi_1, \alpha)}{\psi(\varphi, \alpha)}\,d\varphi_1}{\int_0^{\pi} d\varphi \int_{\varphi}^{\varphi+\pi} \frac{\psi(\varphi_1, \alpha)}{\psi(\varphi, \alpha)}\,d\varphi_1}. \quad (12)$$

Mittels numerischer Integration sind für verschiedene Werte von α je 36 Funktionswerte im Intervall der Länge π berechnet worden. Die zugehörigen Kurven, die wir ihrer Bedeutung nach Richtungsverteilungskurven nennen wollen, sind in Fig. 4 aufgezeichnet.

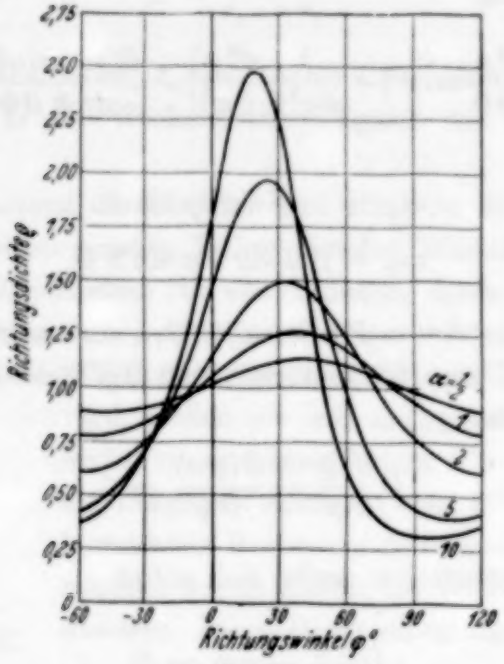


Fig. 4.

§ 4. Näherungslösungen für Extremwerte von α. Setzen wir in Gleichung (10), die wir jetzt in der Form

$$\frac{\partial^2 \varrho}{\partial \varphi^2} + \alpha \frac{\partial (\varrho \sin^2 \varphi)}{\partial \varphi} = 0$$

schreiben, $\varrho = 1 + \sum_1^\infty \alpha^\nu g_\nu(\varphi)$ ein, so erhalten wir durch Koeffizientenvergleich und bei Beachtung sowohl der Normierungsbedingung (1) als auch der Periodizität, die für kleine Werte von α gültige Reihe

$$\varrho = 1 + \alpha \frac{\sin 2\varphi}{4} + \alpha^2 \left(\frac{\cos 2\varphi}{16} - \frac{\cos 4\varphi}{64} \right) + \cdots \qquad (13)$$

Um eine Näherungslösung für sehr große α zu erhalten, setzen wir zunächst für ϱ den asymptotischen Ausdruck

$$\varrho \approx \sum_1^\infty \frac{1}{\alpha^\nu} f_\nu(\varphi)$$

in Gleichung (10) ein. Durch Koeffizientenvergleich erhalten wir die Reihe

$$\varrho = \frac{2C}{\alpha}\left(\frac{1}{2\sin^5\varphi} + \frac{1}{\alpha}\frac{\cos\varphi}{\sin^5\varphi} + \frac{1}{\alpha^2}\frac{(5-4\sin^2\varphi)}{\sin^8\varphi} + \cdots\right). \quad (14)$$

Diese Lösung ist konvergent für große α, jedoch sicherlich divergent für $\sin\varphi \leqslant \frac{1}{\alpha^{1/3}}$. Eine Normierung ist deshalb nicht möglich.

Eine Näherung für kleine Winkel bei großen α erhalten wir, wenn wir in (11a) $\sin\varphi = \varphi$ setzen. Dann lautet die Differentialgleichung

$$\frac{d\varrho}{d\varphi} + \alpha\varrho\varphi^2 = C,$$

deren Lösung sich leicht ergibt zu

$$\varrho = C e^{-\frac{\alpha\varphi^3}{3}}\left(\int e^{\frac{\alpha\varphi^3}{3}} d\varphi + C_1\right).$$

Diese Lösung ist nicht mehr periodisch; trotzdem wollen wir sie für das Intervall $-\pi/2$, $+\pi/2$ normieren und sie uns dann periodisch fortgesetzt denken. Führen wir zu diesem Zweck die neue Variable t für $\varphi\alpha^{1/3}$ ein, also

$$\varrho = \frac{C}{\alpha^{1/3}} e^{-\frac{t^3}{3}}\left(\int e^{\frac{t^3}{3}} dt + C_1'\right),$$

so wird das ursprüngliche Intervall $-\pi/2$, $+\pi/2$ mit $\alpha \to \infty$ ebenfalls unendlich. Der Ausdruck für ϱ bleibt in diesem Intervall nur dann überall endlich, wenn er im Unendlichen verschwindet. Es ist also zu fordern, daß $\varrho = 0$ wird für $t = +\infty$ und $t = -\infty$. D. h. aber, daß $-\infty$ als untere Grenze des Integrals zu wählen und $C_1' = 0$ zu setzen ist, da sonst für $t = -\infty$ $\varrho \neq 0$ wird. Für $t = +\infty$ ergibt sich dann ebenfalls der richtige Funktionswert. Setzen wir nun

$$e^{-\frac{t^3}{3}} \int_{-\infty}^{t} e^{\frac{t^3}{3}} dt = F(t),$$

so wird

$$\varrho = \frac{C}{\alpha^{1/3}} F(t).$$

Jetzt normieren wir diesen Ausdruck. Es ist

$$\pi = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \varrho\, d\varphi = \frac{C}{\alpha^{1/3}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} F(\varphi\cdot\alpha^{1/3})\, d\varphi \approx \frac{C}{\alpha^{2/3}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\, dt = \frac{C}{\alpha^{2/3}} J,$$

wo das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\,dt$, dessen Wert sich angenähert zu 4,976 bestimmt, gleich J gesetzt worden ist. Es folgt daraus $C = \frac{\pi\,\alpha^{2/3}}{J}$, so daß wir schließlich erhalten:

$$\varrho = \frac{\pi}{J}\,\alpha^{1/3}\,F(\varphi\,\alpha^{1/3}). \tag{15}$$

Der errechnete Wert von C gilt auch für die Reihe (14), also

$$\varrho = \frac{2\,\pi}{J\,\alpha^{1/3}}\left(\frac{1}{2\sin^3\varphi} + \frac{1}{\alpha}\,\frac{\cos\varphi}{\sin^5\varphi} + \frac{1}{\alpha^2}\,\frac{(5-4\sin^2\varphi)}{\sin^8\varphi} + \cdots\right). \tag{16}$$

Daß die Reihe (16) sich unmittelbar an die Funktion (15) anschließt, zeigt sich, wenn man beachtet, daß

$$\frac{d}{dt}\left[e^{\frac{t^3}{3}}\left(\frac{1}{t^2} + \frac{2}{t^5} + \frac{10}{t^8} + \frac{80}{t^{11}} + \cdots\right)\right] \approx e^{\frac{t^3}{3}}$$

ist, so daß

$$e^{-\frac{t^3}{3}}\int e^{\frac{t^3}{3}}\,dt = \frac{1}{t^2} + \frac{2}{t^5} + \frac{10}{t^8} + \cdots \approx F(t).$$

Demnach ist

$$\varrho = \frac{\pi}{J}\,\alpha^{1/3}\left(\frac{1}{(\varphi\,\alpha^{1/3})^2} + \frac{2}{(\varphi\,\alpha^{1/3})^5} + \frac{10}{(\varphi\,\alpha^{1/3})^8} + \cdots\right)$$

für hinreichend große $\varphi\alpha^{1/3}$, positiv oder negativ. Diese Reihe stimmt mit der Reihe (16) überein, wenn man in (16) für kleine φ $\sin\varphi = \varphi$ setzt. Es ergibt sich als asymptotischer Wert von ϱ

$$\varrho = \frac{\pi}{J\,\alpha^{1/3}\,\varphi^2},$$

genau im Einklang mit der Reihe (16).

In Fig. 5 sind für $\alpha = 10$ die Kurven miteinander verglichen, deren Punkte aus der Lösung (12) einerseits und mit Hilfe der Näherungen (15) und (16) andererseits ermittelt worden sind. Mit dem Anwachsen von α läuft eine schnell zunehmende Unhandlichkeit der expliziten Lösung (12) parallel; bei der numerischen Auswertung der Lösung für $\alpha = 10$ kommen schon 14stellige Zahlen vor. Durch die gute Übereinstimmung der beiden Kurven in Fig. 5 ist jedoch ein in bezug auf den Parameter α lückenloses Beherrschen des Verteilungsproblems sichergestellt. In Fig. 6 sind die Kurven für $\alpha = 10$ und $\alpha = 1000$ aufgezeichnet. Wie schon in Fig. 4

nimmt mit wachsendem α das Kurvenmaximum größere Werte an und rückt zugleich näher an die Achse $\varphi = 0$.

Eine Näherungslösung der Differentialgleichung des räumlichen Problems läßt sich für kleine Werte von α angeben, wenn man den Ausdruck

$$\varrho = 1 + \sum_{1}^{\infty} \alpha^{\nu} h_{\nu}(\varphi, \vartheta)$$

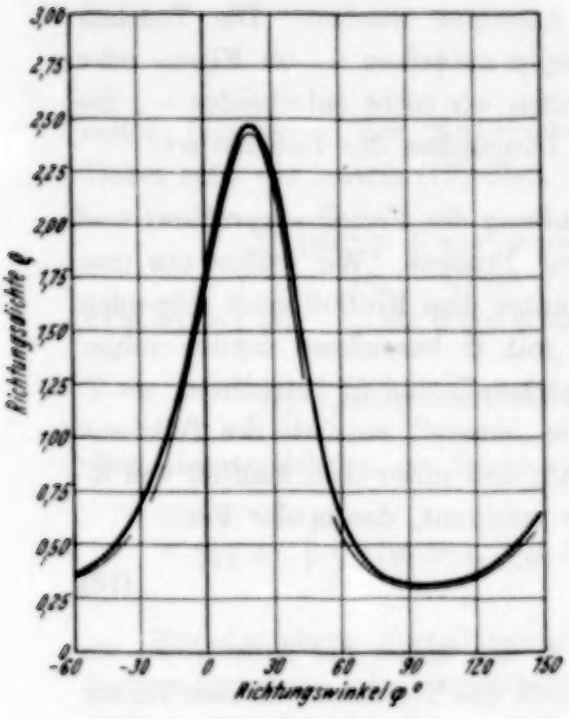


Fig. 5.

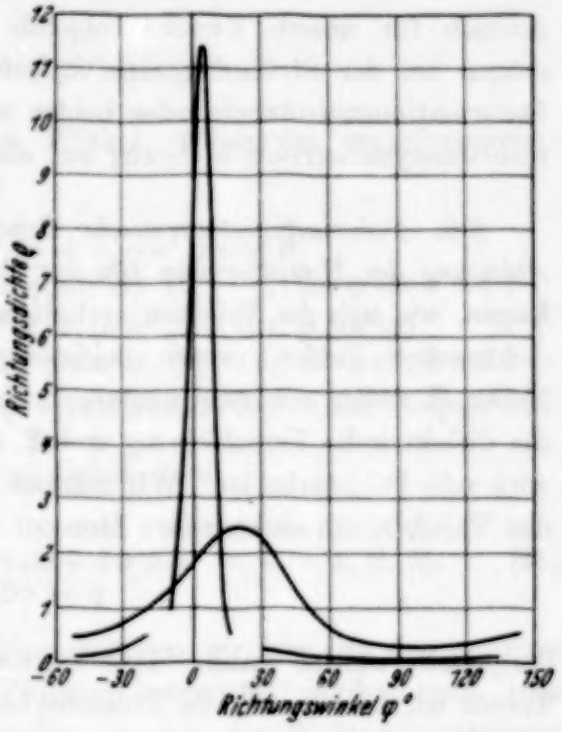


Fig. 6.

in (7) einführt. Die Koeffizienten der α lassen sich dann mit Hilfe von Kugelfunktionen ermitteln. Hier genüge die Angabe des Resultats:

$$\varrho = 1 + \frac{\alpha}{4}\sin 2\varphi \sin^2\vartheta + \alpha^2\left(\frac{1}{64}\sin^4\vartheta + \frac{\cos 2\varphi \sin^2\vartheta}{24} - \frac{\cos 4\varphi \sin^4\vartheta}{64} - \frac{1}{120}\right) + \cdots \quad (17)$$

II. Optischer Teil.

§ 5. Die Voraussetzungen. Es ist in diesem Abschnitt unsere Aufgabe, zu ermitteln, welcher Grad von Doppelbrechung jeder möglichen Richtungsverteilung ϱ entspricht. Man hat bei der Frage nach der Ursache der Strömungsdoppelbrechung zwischen Stäbchendoppelbrechung, Deformationsdoppelbrechung und Eigendoppelbrechung unterschieden. Bei der ersten ist allein in der regelmäßigen Anordnung stäbchenförmiger, optisch jedoch isotroper Teilchen der Grund für die Anisotropie gegeben. Die Deformations-

doppelbrechung — wie der Name sagt — beruht auf der Formänderung, die das einzelne Teilchen infolge der Strömung erleidet und durch die es anisotrop wird. Von Eigendoppelbrechung spricht man, wenn das Teilchen von vornherein anisotrop ist. Obwohl es sich in den meisten Fällen um eine Superposition dieser Erscheinungen handelt, machen es die Erfahrungen wahrscheinlich, daß es mehr auf die Doppelbrechung, bei der das Teilchen selbst anisotrop ist, als auf Stäbchendoppelbrechung ankommt. Wir wollen deshalb für unsere Zwecke folgende Annahme machen: Die Teilchen mögen bei der Strömung eine Anisotropie aufweisen — ob Eigen- oder Deformationsanisotropie oder beides wollen wir nicht entscheiden —, die rotationssymmetrisch in bezug auf die Längsachse der Teilchen sei.

§ 6. Polarisationstheoretische Behandlung des Verteilungsproblems und Ableitung der Hauptformeln für das ebene Problem. Wir wollen uns nun fragen, wie sich die Teilchen verhalten unter dem Einfluß eines störenden elektrischen Feldes, dessen Feldstärke mit $\mathfrak{E}$ bezeichnet werden möge. Neben $\mathfrak{E}$ wollen wir zwei weitere Feldstärken $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{E}'$ betrachten, wo $\mathfrak{D}$ die dielektrische Verschiebung und $\mathfrak{E}'$ die „innere", am Orte des Teilchens wirkende Feldstärke ist. Wir nehmen an, daß unter dem Einfluß von $\mathfrak{E}'$ das Teilchen ein elektrisches Moment $\mathfrak{p}$ annimmt, das in der Form

$$\mathfrak{p} = c\mathfrak{E}' \tag{18}$$

dargestellt werden kann. Den Faktor c, der wegen der Anisotropie ein Tensor ist, nennen wir die Polarisierbarkeit des Teilchens. Diesen Tensor schreiben wir wegen der vorausgesetzten Rotationssymmetrie

$$c = \begin{pmatrix} c_1 & 0 & 0 \\ 0 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & c_3 \end{pmatrix}, \tag{19}$$

wobei zu beachten ist, daß diese Form von c eine ganz bestimmte Lage des Teilchens, nämlich parallel zur z-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems voraussetzt. Mit $\mathfrak{P}$ wollen wir die Polarisation, d. h. das elektrische Moment pro Volumeneinheit bezeichnen, das durch $\mathfrak{E}'$ in unserer Flüssigkeit hervorgerufen wird. Wählen wir als Volumeneinheit unseren zugrundegelegten Flüssigkeitsbereich, so können wir also schreiben

$$\mathfrak{P} = \gamma\mathfrak{E}', \tag{20}$$

wo γ der Tensor ist, der resultiert, wenn die Summe über die c aller der in dem Bereich enthaltenen Teilchen gebildet wird. Da die Teilchen ver-

schieden gerichtet sind, wird c für jedes Teilchen verschieden gerichtete Achsen haben. Um die Summe zu bilden, müssen wir also zunächst c für ein Teilchen berechnen, das eine ganz beliebige Lage φ, ϑ zu unserem festen Koordinatensystem einnimmt. Sodann müssen wir mit der Anzahl der Teilchen, welche diese Richtung φ, ϑ haben, also mit $\varrho(\varphi, \vartheta)$ multiplizieren und endlich über alle Winkel integrieren.

Wir lösen den ersten Teil unserer Aufgabe, indem wir die quadratische Form

$$|c| \equiv c_1 (x'^2 + y'^2) + c_2 z'^2$$

unter Benutzung der Eulerschen Winkel orthogonal transformieren. Dabei geht die Matrix (19) über in

$$c(\varphi, \vartheta) = \begin{pmatrix} (c_1(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi\cos^2\vartheta) + c_2\cos^2\varphi\sin^2\vartheta, & (c_2 - c_1)\sin\varphi\cos\varphi\sin^2\vartheta, & (c_2 - c_1)\cos\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta \\ (c_2 - c_1)\sin\varphi\cos\varphi\sin^2\vartheta, & c_1(\cos^2\varphi + \sin^2\varphi\cos^2\varphi) + c_2\sin^2\varphi\sin^2\vartheta, & (c_2 - c_1)\sin\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta \\ (c_2 - c_1)\cos\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta, & (c_2 - c_1)\sin\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta, & c_1\sin^2\vartheta + c_2\cos^2\vartheta \end{pmatrix}.$$

Der nächste Schritt, die Summation, liefert dann

$$\gamma_{ik} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \varrho(\varphi, \vartheta)\, c_{ik}(\varphi, \vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \quad (i, k = 1, 2, 3). \tag{21}$$

Für das ebene Verteilungsproblem müssen wir hier, da das optische notwendigerweise als räumliches Problem betrachtet werden muß, eine weitere Annahme machen. Wir wollen nämlich die Richtungsverteilung der Teilchen in bezug auf den Winkel ϑ als konstant ansehen. Unter dieser Voraussetzung reduziert sich dann (21) zu

$$\gamma = \begin{pmatrix} k_1 - k_2 A, & -k_2 B & 0 \\ -k_2 B, & k_1 + k_2 A & 0 \\ 0 & 0 & k_1 \end{pmatrix}, \tag{22}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= \tfrac{4}{3}\pi(2c_1 + c_2), & k_2 &= \tfrac{2}{3}(c_1 - c_2) \\ A &= \int_0^{2\pi}\varrho(\varphi)\cos 2\varphi\, d\varphi, & B &= \int_0^{2\pi}\varrho(\varphi)\sin 2\varphi\, d\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Die Polarisation $\mathfrak{P}$ ist ferner (nach Drude) mit $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{E}'$ verknüpft durch die Beziehung

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}. \tag{24}$$

Andererseits gilt die bekannte Beziehung

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P} = \varepsilon\mathfrak{E}, \tag{25}$$

wo ε der Dielektrizitätstensor ist. Diesen Tensor ε wollen wir jetzt ausdrücken durch den Tensor γ; denn mit der Kenntnis von ε sind wir in der Lage, den Grad der Anisotropie, d. h. die resultierende Doppelbrechung unseres Mediums anzugeben. Setzen wir, um das zu erreichen, den Ausdruck für $\mathfrak{E}'$ aus (24) ein in (20), so erhalten wir

$$\mathfrak{P} = \gamma\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\gamma\mathfrak{P}$$

$$\left(\frac{4\pi}{3}\gamma - E\right)\mathfrak{P} = -\gamma\mathfrak{E} \quad (E = \text{Einheitsmatrix}).$$

$$\mathfrak{P} = -\left(\frac{4\pi}{3}\gamma - E\right)^{-1}\gamma\mathfrak{E}.$$

Diesen Ausdruck setzen wir in (25) ein

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} - 4\pi\left(\frac{4\pi}{3}\gamma - E\right)^{-1}\gamma\mathfrak{E}$$

$$\mathfrak{D} = \left\{E - 4\pi\left(\frac{4\pi}{3}\gamma - E\right)^{-1}\gamma\right\}\mathfrak{E} = \varepsilon\mathfrak{E},$$

also

$$\varepsilon = E - 4\pi\left(\frac{4\pi}{3}\gamma - E\right)^{-1}\gamma. \tag{26}$$

Setzen wir in diese Beziehung γ in der nach (22) gebildeten Form

$$\gamma = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & 0 \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \end{pmatrix}$$

ein, so erhalten wir

$$\varepsilon = \begin{Bmatrix} 1 - \frac{4\pi}{N}\left[\gamma_{11}\left(\frac{4\pi}{3}\gamma_{22} - 1\right) - \frac{4\pi}{3}\gamma_{12}^2\right], & \frac{4\pi}{N}\gamma_{12}, & 0 \\ \frac{4\pi}{N}\gamma_{21}, & 1 - \frac{4\pi}{N}\left[\gamma_{22}\left(\frac{4\pi}{3}\gamma_{11} - 1\right) - \frac{4\pi}{3}\gamma_{12}^2\right], & 0 \\ 0 & 0, & 1 - \frac{4\pi\gamma_{33}}{\left(\frac{4\pi}{3}\gamma_{33} - 1\right)} \end{Bmatrix}, \tag{27}$$

worin $$\left(\frac{4\pi}{3}\gamma_{11}-1\right)\left(\frac{4\pi}{3}\gamma_{22}-1\right)-\left(\frac{4\pi}{3}\gamma_{12}\right)^2=N$$

gesetzt worden ist. Diesen Tensor wollen wir auf Hauptachsen bringen, was ja gleichbedeutend ist mit einer Drehung der x, y-Ebene um einen Winkel χ um die z-Achse. Der Winkel χ ist definiert durch die bekannte Relation

$$\tan 2\chi=\frac{2\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22}},$$

wo nach (27) und in der Bezeichnungsweise von (23)

$$\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22}=\frac{4\pi}{N}(\gamma_{11}-\gamma_{22})=-2\cdot\frac{4\pi}{N}k_2A, \tag{28}$$

und

$$\varepsilon_{12}=\frac{4\pi}{N}\gamma_{12}=-\frac{4\pi}{N}k_2B \tag{29}$$

ist. Machen wir noch in bezug auf die Anisotropie eines einzelnen Teilchens, die wir in (19) charakterisiert haben, die weitere Annahme, daß das Quadrat der Differenz c_1-c_2, also auch $k_2^2\left(k_2=\frac{2}{3}(c_1-c_2)\right)$ vernachlässigt werden darf gegenüber $k_1=4\pi/3\,(2c_1+c_2)$, so erhalten wir schließlich für ε, auf Hauptachsen gebracht, die einfache Form

$$\varepsilon=\begin{pmatrix}a+b\Theta & 0 & 0\\ 0 & a-b\Theta & 0\\ 0 & 0 & a\end{pmatrix}, \tag{30}$$

wo

$$a=1-\frac{4\pi k_1}{\frac{4\pi}{3}k_1-1},\qquad b=\frac{k_2}{\left(\frac{4\pi}{3}k_1-1\right)^2},\qquad \Theta=\sqrt{A^2+B^2} \tag{31}$$

gesetzt worden ist.

Wie wir sehen, gehen in den Ausdruck für den Dielektrizitätstensor c_1, c_2, also zwei Materialkonstanten ein, die ermittelt werden können durch zwei verschiedene Messungen der resultierenden Doppelbrechung.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlen in unseren Medien liefert die aus der theoretischen Optik bekannte Strahlengleichung:

$$\frac{s_x}{\left(\frac{v_n}{c}\right)^2-\frac{1}{\varepsilon_1}}+\frac{s_y}{\left(\frac{v_n}{c}\right)^2-\frac{1}{\varepsilon_2}}+\frac{s_z}{\left(\frac{v_n}{c}\right)^2-\frac{1}{\varepsilon_3}}=0, \tag{32}$$

worin der Vektor $\mathfrak{s}$ die Strahlenrichtung und v_n die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bezeichnen (c ist die Lichtgeschwindigkeit). Da wir einen Lichtstrahl parallel zur Zylinderachse durch unser Medium schicken, die Wellennormale mit unserer z-Achse also zusammenfällt, so ist $\mathfrak{s}_x = \mathfrak{s}_y = 0$. Gleichung (32) wird in zwei Fällen erfüllt sein, nämlich wenn

$$\text{a)}\ \frac{v_n}{c} = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_1}}, \qquad \text{b)}\ \frac{v_n}{c} = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_2}}, \tag{33}$$

woraus sich die beiden Geschwindigkeiten v_1 und v_2 entsprechend ε_1 und ε_2 ergeben.

Die Polarisationsrichtungen werden geliefert durch die Beziehung

$$\mathfrak{D}_{x'} : \mathfrak{D}_{y'} = \frac{\mathfrak{s}_{x'}}{\left(\frac{v_n}{c}\right)^2 - \frac{1}{\varepsilon_1}} : \frac{\mathfrak{s}_{y'}}{\left(\frac{v_n}{c}\right)^2 - \frac{1}{\varepsilon_2}}, \tag{34}$$

wo die Akzente der x und y andeuten sollen, daß die Koordinatenachsen, auf die diese Gleichung bezogen ist, mit den jeweiligen Hauptachsen des Dielektrizitätstensors zusammenfallen. Für die Welle mit der Geschwindigkeit v_1 ergibt sich

$$\mathfrak{D}_{x'} : \mathfrak{D}_{y'} = \text{endlich} : 0;$$

sie ist also in der x'-Richtung polarisiert, und für diejenige mit der Geschwindigkeit v_2:

$$\mathfrak{D}_{x'} : \mathfrak{D}_{y'} = 0 : \text{endlich},$$

sie ist somit senkrecht zu der ersten, also in der y'-Richtung polarisiert.

Wird Licht in das Medium geschickt, welches in der jeweiligen x'-Richtung linear polarisiert ist, so tritt in dem Falle der Anwendung gekreuzter Nicols eine Verdunkelung des Gesichtsfeldes ein, weil die Komponente in der y'-Richtung gleich Null ist. Wir wollen die jeweiligen x'-Richtungen die Auslöschrichtungen nennen und gehen dazu über, sie zu berechnen. Dazu ist nötig, ihre Lage zu unserem Hauptkoordinatensystem x, y, z zu bestimmen. Um den Tensor (27) auf Hauptachsen zu bringen, mußte die x, y-Ebene um einen Winkel χ um die z-Achse gedreht werden, welcher gegeben war durch die Beziehung $\tan 2\chi = \dfrac{2\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}}$ oder unter Verwendung von (28) und (29):

$$\tan 2\chi = \frac{-\frac{8\pi}{N} k_3 B}{-\frac{8\pi}{N} k_3 A} = \frac{B}{A}$$

oder

$$\chi = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{B}{A}, \tag{35}$$

wo wie oben

$$A = \int_0^{2\pi} \varrho(\varphi, \alpha) \cos 2\varphi \, d\varphi, \qquad B = \int_0^{2\pi} \varrho(\varphi, \alpha) \sin 2\varphi \, d\varphi.$$

Mit (35) haben wir unsere erste Hauptformel gefunden. Der Auslöschwinkel ist mit Hilfe numerischer Integration für verschiedene Werte von α aus (35) ermittelt worden. Die Werte sind in Tabelle 1 angegeben.

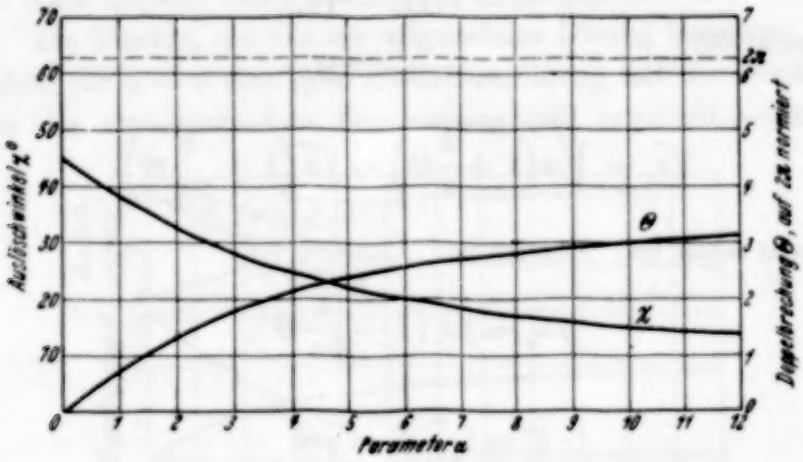


Fig. 7.

Um die Auslöschwinkel für $\alpha \to 0$ zu berechnen, setzen wir ϱ aus (13) in (35) ein. Wir erhalten

$$\chi = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{4}{\alpha} \tag{36}$$

und daraus für $\alpha \to 0$

$$\tan 2\chi = \infty, \qquad \chi = 45^0.$$

In Fig. 7 ist χ in Abhängigkeit von α aufgetragen. Mit Hilfe dieser Kurve sind wir jetzt in der Lage, die Diffusionskonstante D einer Flüssigkeit, die Strömungsdoppelbrechung zeigt, durch eine einzige Messung zu bestimmen. Es ist nur erforderlich, die Auslöschrichtung bei einer bekannten Rotationsgeschwindigkeit zu beobachten; dann ist durch die Kurve dieser Richtung ein bestimmtes α zugeordnet. Die Beziehung (11a) $\alpha = \beta/D$ wird dann eine einfache Bestimmungsgleichung für D, da außer D jetzt alles in dieser Gleichung bekannt ist.

Tabelle 1.

a	χ	a	χ
0,0	45°	3,5	25° 50′
0,5	41 27′	5,0	22
1,0	38 15	7,5	17 30
2,0	32 13	10,0	15

Ein Maß für die Doppelbrechung ist der Gangunterschied, den die beiden Wellen beim Austritt aus dem Medium haben. Es ist, wenn l die Länge des durchlaufenen Mediums ist,

$$G = l\,(\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2}). \tag{37}$$

Es ist nach (30)

$$\varepsilon_1 = a + b\,\Theta,$$

also

$$\sqrt{\varepsilon_1} = \sqrt{a\left(1 + \frac{b}{a}\Theta\right)} \approx \sqrt{a}\left(1 + \frac{b}{2a}\Theta\right),$$

da $\frac{b}{a}\Theta$ sehr klein ist. Ebenso ist

$$\sqrt{\varepsilon_2} \approx \sqrt{a}\left(1 - \frac{b}{2a}\Theta\right),$$

also

$$G \approx l\frac{b}{\sqrt{a}}\Theta = g\Theta, \tag{38}$$

wo $\Theta = \sqrt{A^2 + B^2}$ ist.

Dies ist unsere zweite Hauptformel. Die Stärke der Doppelbrechung ist demnach angenähert proportional Θ. Der Proportionalitätsfaktor läßt sich bei Kenntnis der Diffusionskonstanten D des Mediums durch eine einzige Messung bestimmen.

In Fig. 7 ist Θ in Abhängigkeit von α mit Hilfe der Werte der Tabelle 2 aufgetragen, wobei $g = 1$, also $G = \Theta$, gesetzt worden ist.

Tabelle 2.

a	Θ	a	Θ
0,0	0,0	3,5	2,000
0,5	0,390	5,0	2,400
1,0	0,755	7,5	2,770
2,0	1,367	10,0	3,020

Unter Verwendung von (13) berechnet sich für kleine α Θ angenähert zu

$$\Theta \approx \frac{\alpha\,\pi}{4}\left(1 - \frac{\alpha^2}{10}\right). \tag{39}$$

Langwieriger und unverhältnismäßig schwieriger ist die Berechnung der Näherungsausdrücke für die beiden Hauptformeln für den Fall, daß α sehr groß ist. Wir erhalten für die für große α gültigen Näherungsausdrücke von A und B, aus denen sich ja die beiden Hauptformeln zusammensetzen,

$$\left.\begin{aligned} A &= 2\pi\,(1 - 1{,}22\,\delta + 0{,}568\,\delta^3) \\ B &= 4{,}43\,\delta - 2{,}79\,\delta^3, \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

wo $\delta = \alpha^{-1/3}$ ist.

In Fig. 8 sind die beiden Hauptkurven $\Theta = \Theta(\alpha)$, $\chi = \chi(\alpha)$ mit Hilfe dieser Näherungsausdrücke ergänzt worden, und zwar wurden Θ und χ sowohl in Abhängigkeit von α als auch in Abhängigkeit von $\delta = \alpha^{-1/3}$ aufgetragen. Die Punkte, die aus der allgemeinen Lösung berechnet wurden, zeigen schon für $\alpha = 8$ eine gute Übereinstimmung mit den Punkten, die mit Hilfe der asymptotischen Entwicklung (40) ermittelt worden sind.

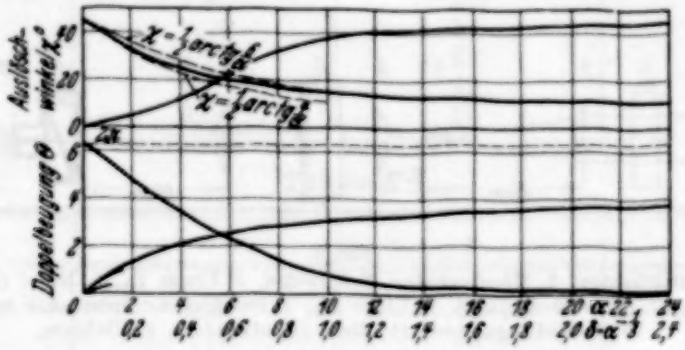


Fig. 8.

Damit wollen wir das ebene Problem als abgeschlossen betrachten.

Da wir in (17) eine Lösung des räumlichen Problems für kleine α besitzen, so sind wir in der Lage, nach demselben Rezept wie im ebenen die Hauptformeln für das räumliche Problem anzugeben, die dann natürlich auch nur für kleine α Gültigkeit haben. Wir finden, analog den Formeln (36) und (39)

$$\chi = \frac{1}{2}\operatorname{arctg}\frac{6}{\alpha} \tag{41}$$

und

$$\Theta = \frac{\alpha\,\pi}{10}. \tag{42}$$

Zum Vergleich mit den Kurven des ebenen Problems sind in Fig. 8 die den Formeln (41) und (42) entsprechenden Kurven in einem Intervall aufgetragen, für das sie Gültigkeit haben, nämlich für kleine α. Es zeigt sich, daß die Θ-Kurve des räumlichen Problems flacher verlaufen würde als

die des ebenen, während die χ-Kurve des räumlichen Problems über der des ebenen liegen würde.

Diese Tatsache muß bei der Bestimmung von D aus den Kurven des ebenen Problems berücksichtigt werden, da das ebene Problem selbstverständlich nur als eine Vereinfachung, wenn auch — wie das Experiment gezeigt hat — eine gut brauchbare Vereinfachung des allein richtigen, jedoch nicht allgemein lösbaren räumlichen Problems angesehen werden kann.

III. Der experimentelle Teil.

§ 7. Versuchsanordnung. Da die Apparatur, die zur Ausführung der Versuche verwendet wurde, sich in keinem wesentlichen Punkte unterschied von den Anordnungen, über die in der Literatur schon genaue Beschreibungen vorliegen, so mögen die folgenden Angaben darüber genügen.

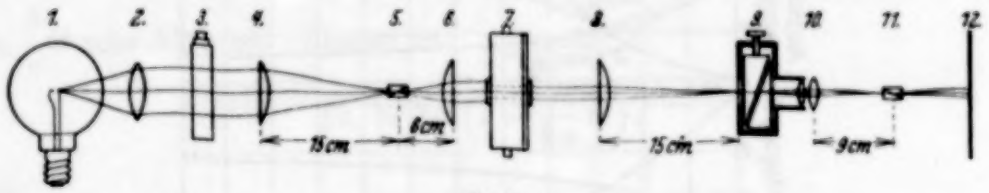


Fig. 9.

1. Osram-Punktlampe, 2. Kondensator, 3. Küvette, 4. Linse L_1, 5. Nicol (Polarisator), 6. Linse L_2, 7. Couette-Apparat, 8. Linse L_3, 9. Babinet-Kompensator mit Okular, 10. Abbildungslinse, 11. Nicol (Analysator), 12. Schirm.

In Fig. 9 wird die benutzte optische Bank[1]) im Schema gezeigt, woaus die Anordnung ohne weiteres ersichtlich ist. Das Licht der Osram-Punktlichtlampe, das parallel aus dem Kondensator austrat, wurde in der mit Kupfersulfatlösung gefüllten Küvette gekühlt. Die Linsen (L_1, L_2, L_3) hatten je 60 mm Durchmesser und eine Brennweite von 150 mm. Der Babinetkompensator[2]) war mit einem Okular versehen. Die Dimensionen des Zylinderapparats[3]) waren:

$$r_i = 40{,}5 \text{ mm}$$
$$r_a = 42{,}5 \text{ „}$$
$$l = \text{Zylinderlänge} = 30{,}0 \text{ „}$$

[1]) Eigentum der Helmholtz-Gesellschaft zur Förderung der physikalisch-technischen Forschung.

[2]) Geliefert von der Firma Winkel-Zeiss, Göttingen.

[3]) Hergestellt in der Werkstatt des Göttinger Instituts für angewandte Mechanik.

Durch Einlegen eines Metallringes konnte r_a auf 41,5 mm gebracht werden. Der Apparat hatte eine Kühlvorrichtung, durch die fortgesetzt kaltes Wasser fließen konnte. Der Antrieb des inneren Zylinders geschah durch einen Elektromotor, dessen Umdrehungsgeschwindigkeit in weiten Grenzen variiert werden konnte. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten wurden an der Welle des rotierenden Zylinders mit Hilfe eines Präzisionstachometers gemessen.

§ 8. Versuchsergebnisse und Vergleich mit der Theorie. Die Versuche wurden fast ausschließlich an Baumwollgelblösung sehr geringer Konzentration ausgeführt. In den Tabellen 3 bis 6 sind vier typische Versuchsreihen

Tabelle 3.

β	a	χ	$G = \theta$
0,121	1,2	37°	0,8
0,195	1,95	32	1,45
0,31	3,1	27	1,75
0,51	5,1	22	2,35
0,66	6,6	19	2,6

Tabelle 4.

β	a	χ	$G = \theta$
0,06	0,3	42°	0,4
0,2	1,0	38	0,85
0,34	1,7	34	1,2
0,52	2,6	30	1,6
0,58	2,9	29	1,75

Tabelle 5.

β	a	χ	$G = \theta$
0,3	1,5	34°	1,0
0,52	2,6	29	1,65
1,0	5,0	23	2,3
1,6	8,0	18	2,6

$D = 0{,}2\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Tabelle 6.

β	a	χ	$G = \theta$
0,06	0,6	40°	0,55
0,12	1,2	36	0,85
0,19	1,9	33	1,3
0,4	4,0	25	2,2

$D = 0{,}1\ \mathrm{sec}^{-1}$.

angegeben. Die gemessenen Größen sind: Ω die Winkelgeschwindigkeit des inneren Zylinders, χ der Auslöschwinkel und Θ der Betrag der Doppelbrechung. Mit Hilfe von Ω sind die Schergeschwindigkeiten β nach (3) berechnet worden. Die Berechnung der α-Werte aus der Gleichung $\alpha = \beta/D$ erfolgte erst, nachdem der günstigste Wert von D, der sich für die Tabelle 3 zu 0,1 sec^{-1} ergab, durch Vergleich der Punkte mit der theoretischen Kurve festgelegt war. Die für Θ angegebenen Werte sind Relativwerte; es sind die auf den theoretischen Sättigungswert 2π normierten Werte der Doppelbrechung. Der Wert der Diffusionskonstanten D ist für Tabelle 4 $D = 0{,}2\ \text{sec}^{-1}$. Es handelte sich hier um eine geringere Konzentration des Baumwollgelbs.

In Fig. 10 werden die den Versuchsreihen entsprechenden Punkte mit der theoretischen Kurve verglichen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung des Experiments mit den theoretischen Ergebnissen.

Es sind noch zwei weitere Figuren hinzugefügt, welche Versuchsergebnisse, die bisher nur recht spärlich in der Literatur vorhanden sind, mit der hier entwickelten Theorie vergleichen. Fig. 11 zeigt einige Auslöschwinkel, die von R. Signer beobachtet worden sind. Bei den Messungen für das dritte Polystyrol ist die von G. I. Taylor angegebene kritische Geschwindigkeit überschritten worden.

Fig. 12 zeigte einen Vergleich einiger von Freundlich, Stapelfeld und Zocher experimentell ermittelten Werte der Doppelbrechung mit der theoretischen Kurve. Auch hier ist eine befriedigende Übereinstimmung des Experiments mit der Theorie festzustellen.

In Verbindung mit diesen Untersuchungen wurden auch einige Schmieröle auf ihr optisches Verhalten geprüft, und zwar hauptsächlich solche, die neben kugelförmigen Molekülen auch größere stäbchenförmige Moleküle haben. Außer beim Voltol, das den eben bezeichneten Charakter besonders deutlich trägt, konnte eine Veränderlichkeit des Auslöschwinkels mit der erreichbaren Meßgenauigkeit — es konnten noch halbe Grade gemessen werden — nicht festgestellt werden. Es war stets $\chi = 45^0$. Selbst beim Voltol war die Abweichung geringfügig; sie betrug bei den größten Schergeschwindigkeiten nur etwa 1^0, d. h. es war $\chi = 44^0$. Deutet man dieses Verhalten nach der vorliegenden Theorie, so kann man auf ein starkes Überwiegen der Diffusionskonstante gegenüber der Schergeschwindigkeit schließen, und zwar so: wenn der Auslöschwinkel nahe bei 45^0 bleibt, so sind nach den abgeleiteten Beziehungen die zugehörigen Werte des Parameters α nur klein. Da nun α das Verhältnis Schergeschwindigkeit : Dif-

fusionskonstante ist, so muß wegen der Kleinheit von α die Diffusionskonstante (Brownsche Bewegung) überwiegen. Den zum Winkel $\chi = 44^0$ gehörigen Wert von α können wir mit Hilfe der Näherungsformel des räum-

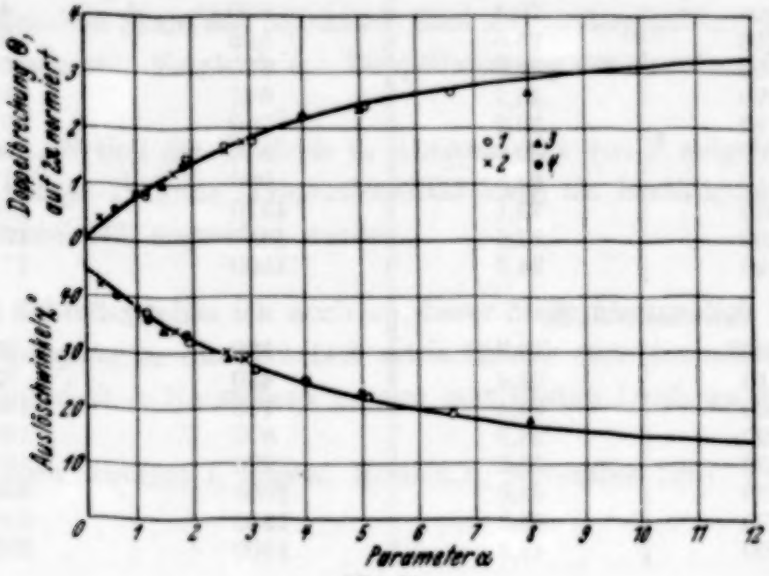


Fig. 10.

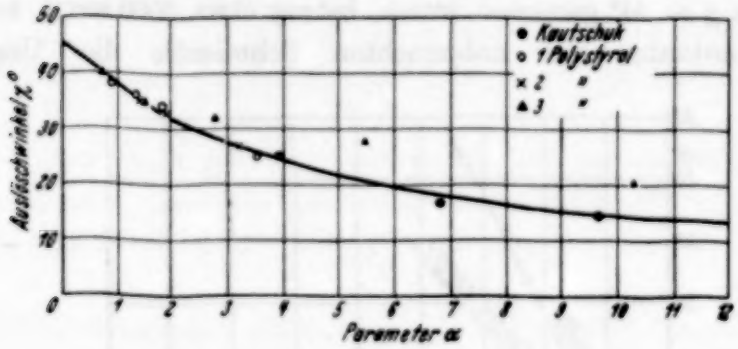


Fig. 11.

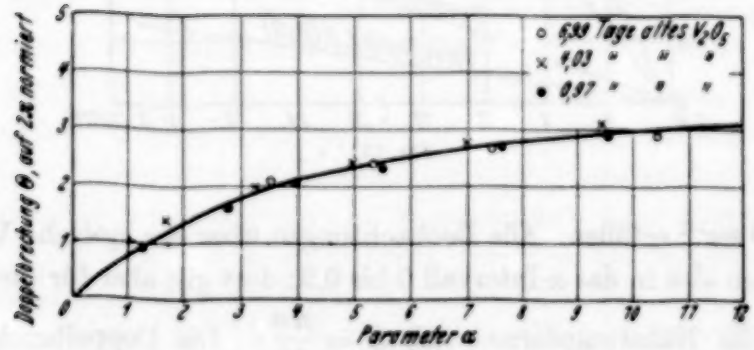


Fig. 12.

Tabelle 7.

β	Θ	β	Θ
Texaco (light)		**Texaco (heavy)**	
560	20,4	330	40,0
710	25,6	525	63,2
1150	41,0	570	69,3
1270	45,1	645	80,3
1550	56,1	750	92,0
1670	59,6	840	100,5
1810	64,8	950	117,3
2040	73,1	1370	165,3
2300	82,6	1450	172,3
2640	94,3	1500	179,6
Valvoline W. L. B.		**Voltol**	
1300	19,7	320	62,3
1410	21,4	430	85,4
1600	24,4	710	136,2
1890	28,7	870	165,7
2320	35,2	970	186,0
2820	42,6	1050	206,0
3100	46,3	1350	256,0
3200	48,6	1400	263,0

lichen Problems (41) berechnen. Er beträgt $\alpha = 0{,}2$. Die Schergeschwindigkeit, bei der $\chi = 44^0$ gemessen wurde, betrug etwa 3000 sec^{-1}, so daß die Diffusionskonstanten der untersuchten Schmieröle die Ungleichung

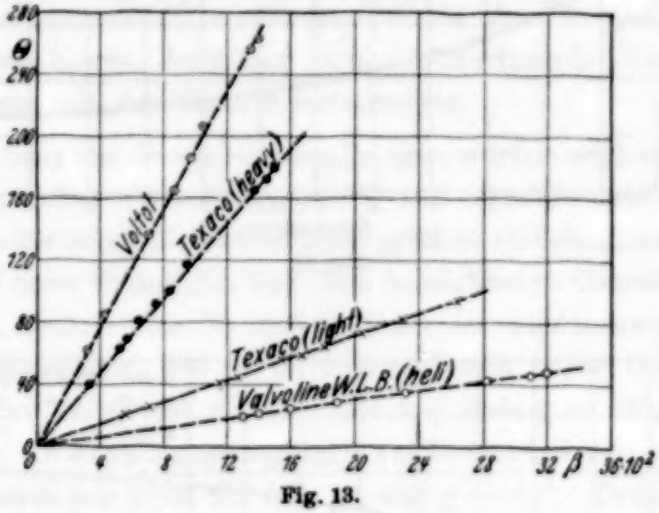


Fig. 13.

$D > 15000\ sec^{-1}$ erfüllen. Alle Beobachtungen über das optische Verhalten der Öle fallen also in das α-Intervall 0 bis 0,2; dort gilt aber für die Doppelbrechung die Näherungsformel (42) $\Theta = \frac{\pi \alpha}{10}$. Die Doppelbrechung der

Öle muß also (bei Konstanthaltung der Temperatur!) proportional mit der Schergeschwindigkeit zunehmen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, haben Versuche gezeigt, deren Ergebnisse in der Tabelle 7 aufgezeichnet sind. Die Werte von Θ sind, da es uns nur auf Verhältnisse ankommt, in Einheiten der willkürlichen Skale des benutzten Babinets wiedergegeben. Sie eignen sich also auch zum Vergleich der Doppelbrechung der einzelnen Öle untereinander.

In Fig. 13 sind die Θ-Werte in Abhängigkeit von β aufgetragen; die deutlich zutage tretende Proportionalität kann als Bestätigung der Näherungsformel (42) angesehen werden.

Zum Schluß möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Prandtl für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die stets freundliche Förderung während ihres Entstehens meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, Institut f. angew. Mechanik, November 1931.

Über die spektrale Verteilung des Depolarisationsstromes bei der lichtelektrischen Leitung des röntgenisierten Steinsalzes.

Von **N. Kalabuchow** und **B. Fischelew** in Tomsk.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1931.)

Es wurde die spektrale Verteilung des Depolarisationsstroms in röntgenisierten Steinsalzkristallen gemessen. Gefunden wurden zwei Maxima $\lambda = 455\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 470\,\mathrm{m}\mu$.

Der lichtelektrische Strom in den Kristallen des röntgenisierten NaCl ist nicht konstant. Er nimmt mit der Zeit infolge des Anwachsens einer Gegenspannung, die man gewöhnlich als elektromotorische Kraft der Polarisation bezeichnet, ab. Diese Polarisation verschwindet, abweichend von der Polarisation bei der Ionenleitfähigkeit, nicht von selbst, wenn der Kristall geerdet wird, sondern kann sich längere Zeit erhalten. Nur bei Beleuchtung kehrt der NaCl-Kristall in seinen anfänglichen Zustand zurück; die Kurven für die Abhängigkeit des Stroms von der Zeit sind von einer Reihe von Autoren gemessen worden[1]).

Zur Erklärung der Natur der Polarisation kann man zwei Hypothesen aufstellen.

1. Die Polarisation wird durch das Auftreten einer positiven Raumladung an einer der Elektroden vollständig bestimmt; also scheiden die abgetrennten Elektronen aus dem Kristall durch die Elektroden vollkommen aus.

2. Die durch Wirkung des Lichts vom Na abgespaltenen Elektronen nehmen an der Polarisation teil.

Im letzteren Falle muß die negative Raumladung in einer Reihe von Erscheinungen bemerkbar werden.

In der Tat hat Tartakowsky den Halleffekt in NaCl-Kristallen benutzt und gezeigt, daß die Elektronen an der Polarisationsbildung teilnehmen[2]). Außerdem hat der eine von uns die Potentialverteilung in den NaCl-Kristallen bei der lichtelektrischen Leitung gemessen und an der Verteilungskurve zwei Krümmungen festgestellt, die nach verschiedenen

---

[1]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin, Julius Springer, 1928; P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **66**, 830, 1930.

[2]) P. Tartakowsky, l. c.

Seiten hin gerichtet sind, was ebenfalls auf die Raumladung beiderlei Zeichens hinweist[1]).

Die Versuche haben demgemäß festgestellt, daß die Elektronen, welche durch das Licht von den neutralen Na-Atomen abgespalten sind und den lichtelektrischen Strom bedingen, an der Polarisationsbildung teilhaben. Indessen läßt sich schwer vorstellen, daß die Raumladung aus Elektronen sich bloß durch die Anziehung der Elektrode erhält. Gegen eine derartige Voraussetzung spricht sogar, daß die Ladung nur bei Beleuchtung des Kristalls bald abfällt. Deswegen entsteht die Frage nach der Art der Elektronenbindung an einer der Elektroden. Es sind folgende drei

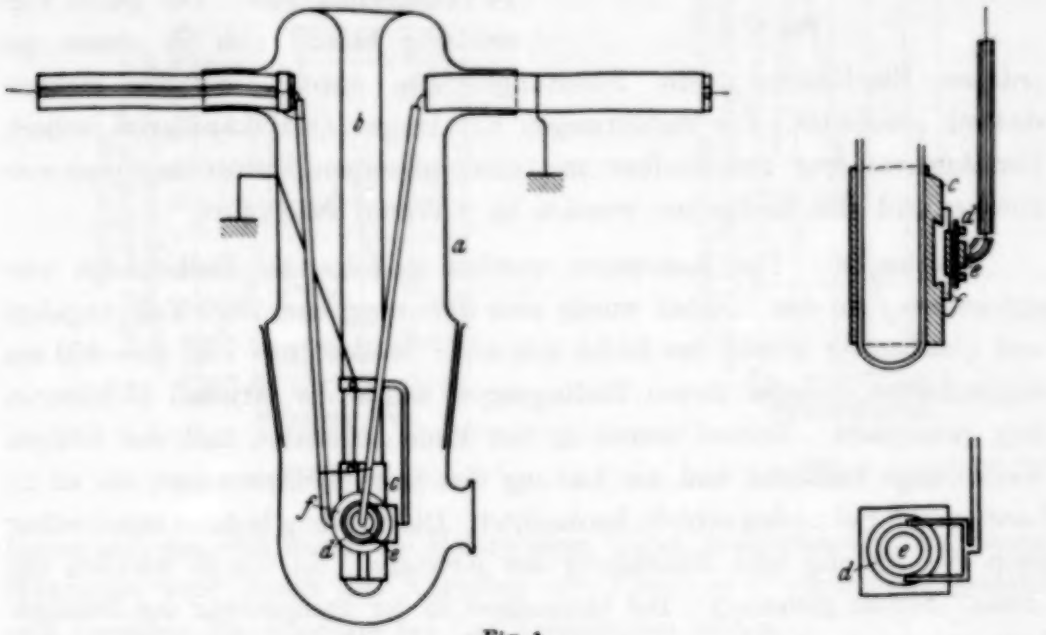


Fig. 1.

Möglichkeiten zu prüfen. Die Elektronen können sich entweder an die Na^+-Ionen binden, oder an die Cl-Atome, oder sie bleiben frei irgendwo innerhalb des Gitters.

Zur Entscheidung dieser Frage kann die Untersuchung der Spektralverteilung des Depolarisationsstroms dienen, und dies ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Versuchsanordnung. Der Apparat ist in Fig. 1 dargestellt, wo *a* ein Schliff ist, *b* der Behälter für flüssige Luft, *c* ein Messingring mit Elektrode, *d* ein Schutzring, *e* eine federnde Elektrode, *f* eine Bernsteinplatte.

Der Kristall wurde in einer Dicke von ungefähr 0,6 mm angefertigt und mit einer Metalixröhre im Laufe von 30 Minuten bei einer Spannung

[1]) N. Kalabuchow (nicht veröffentlicht).

von 35 kV und 4 mA röntgenisiert. Der Kristall befand sich unmittelbar an der Röhre. Um die Zuverlässigkeit der Kontakte zu sichern, wurde der Kristall mit Silber durch Verdampfung im Vakuum bedeckt. Die Spannung wurde von einem Transformator mit Elektronengleichrichter und Kondensator gegeben. Der optische Teil bestand aus einer Osram-Punktlichtlampe und einem Glas-Monochromator von Hilger. Zur Messung benutzten wir ein Saitenelektrometer von Lutz-Edelmann mit einer Empfindlichkeit von 14 Teilstrichen/Volt. Die ganze Vorrichtung befand sich in einem geerdeten Blechkasten; die Zuleitungsdrähte waren sorgfältig elektrostatisch geschützt. Die Zuführungen mit langen Quarzkapillaren isoliert. Der Apparat war unmittelbar mit einer gläsernen Diffusionspumpe verbunden und alle Messungen wurden im Vakuum ausgeführt.

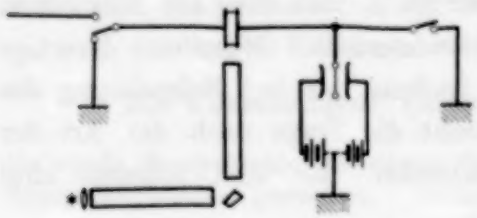


Fig. 2.

Messungen. Die Messungen wurden in folgender Reihenfolge vorgenommen. An den Kristall wurde eine Spannung von 1000 Volt angelegt und gleichzeitig wurde das Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 460$ mμ eingeschaltet. Unter diesen Bedingungen wurde der Kristall 15 Minuten lang polarisiert. Darauf wurde er zur Erde abgeleitet, mit der nötigen Wellenlänge belichtet und die Ladung des Saitenelektrometers, die es im Laufe von 5 Sekunden erhielt, beobachtet. Die Messung begann unmittelbar nach der Erdung und Belichtung des Kristalls. So wurde wirklich der „erste" Strom gemessen. Bei Messungen in der Temperatur der flüssigen Luft wurde die Zeitdauer auf 2 Sekunden reduziert, weil der Strom bedeutend größer war.

Die für die Ladungen erhaltenen Werte sind auf die Einheit der einfallenden Lichtenergie bezogen[1]). Vor jeder neuen Messung wurde der Kristall durch Belichtung mit einer gewöhnlichen Lampe depolarisiert. Die Kapazität der ganzen Vorrichtung samt Elektrometer war, 17 cm, und die beobachteten Ströme waren von der Ordnung 10^{-12} Amp.

Ergebnisse. Die erhaltene spektrale Verteilung des Depolarisationsstroms ist in Fig. 3 dargestellt. Wie aus der Zeichnung zu ersehen, zeigt die Kurve zwei Maxima. Das eine Maximum entspricht der Wellenlänge

[1]) Die Intensitätsverteilung im Spektrum der Punktlichtlampe wurde besonders mit Hilfe einer Mikrothermosäule nach Moll gemessen. Die Trommel des Monochromators wurde nach dem Quecksilberspektrum eingestellt.

$\lambda = 455$ mμ, d. h. es befindet sich an derselben Stelle wie auch im Falle des direkten lichtelektrischen Stroms. Zur Kontrolle maßen wir auch diese spektrale Verteilung. Wir erhielten dieselben Kurven (Fig. 4) wie Z. Gyulai[1]). Der Maßstab dieser Figur ist im Verhältnis zur Fig. 3 vergrößert. Das zweite Maximum befindet sich im Gebiet längerer Wellen. wobei es gegen das erste ungefähr um 15 mμ verrückt ist. Das Vorhandensein von zwei Maxima kann folgendermaßen erklärt werden: das erste Maximum (unverrückt) ist dasselbe wie beim direkten Strom, das Licht reißt die Elektronen von den Na-Atomen ab und diese werden von dem

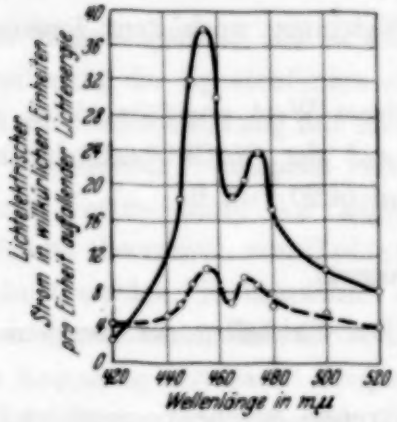


Fig. 3.

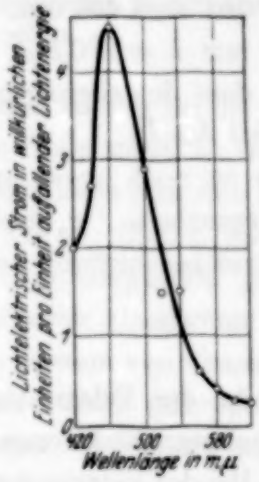


Fig. 4.

Gegenfeld, das sich durch die Polarisation bildet, mitgerissen. Das zweite Maximum wird durch das Abreißen der Elektronen verursacht, welche eine negative Raumladung bei der Polarisation bilden.

Die Messungen bei der Temperatur der flüssigen Luft ergaben eine Verschiebung der Maxima, die man nicht als ganz sicher ansehen kann, weil sie von derselben Größenordnung war wie die etwaigen Beobachtungsfehler wegen Unvollkommenheit des optischen Teils der Vorrichtung (Fehlen von Doppelzerlegung und guter Spalte beim Monochromator). Die Genauigkeit der Wellenlängenmessung überstieg nicht 3 bis 4 mμ. Ist der $h\nu$-Wert der Maxima als Maß der Abspaltungsenergie des größten Teils der Elektronen anzusehen, so ergeben sich folgende zwei Energiewerte:

$$W_{455} = 2{,}72 \text{ Volt},$$
$$W_{470} = 2{,}64 \text{ „}$$
$$\Delta W = 0{,}08 \text{ „}$$

[1]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925; **32**, 103, 1925.

Gudden und Pohl beobachteten eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von röntgenisiertem NaCl bei Abkühlung auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs[1]) und bestimmten aus der Lage dieses Maximums (indem sie eine Korrektion wegen der dielektrischen Konstante einführten) die Abreißenergie des Elektrons im direkten Strom. Auf diese Weise war klargestellt, daß das Elektron aus dem Na-Atom abgerissen wird.

Wenn man annimmt, daß beim Übergang zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs die Verschiebung des zweiten Maximums parallel dem ersten ist, so erhalten wir beim Vergleich mit den Ergebnissen von Gudden und Pohl $\lambda = 450\ \mathrm{m}\mu$. Mit Rücksicht auf den Brechungsexponenten finden wir $\lambda = 290\ \mathrm{m}\mu$, d. h. $W = 4{,}28$ Volt. Diese Größe entspricht weder dem Ionisierungspotential des Natriums, noch dem Ionisierungspotential des $\overline{\mathrm{Cl}}$.

Es ist noch erwähnenswert, daß dieser Wert ungefähr gleich ist der Ablösungsarbeit der Elektronen, die auf der NaCl-Oberfläche mittels Elektronenbeschießung angesammelt sind (4,20 Volt)[2]).

Zusammenfassung.

1. An der Polarisationsbildung in den Kristallen des röntgenisierten NaCl nehmen Elektronen teil.

2. Bei der Polarisation sind die Elektronen, welche die negative Raumladung bilden, schwächer gebunden, als mit den Natriumatomen.

Zum Schluß halten wir es für unsere Pflicht, Herrn Prof. Dr. P. Tartakowsky unseren Dank für die Anregung zu dieser Untersuchung, die Leitung und das Interesse an unserer Arbeit auszusprechen.

Tomsk, Sibirisches Phys.-Techn. Institut, Laboratorium für Elektronenforschung, November 1931.

---

[1]) B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 279, 1925.
[2]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **58**, 394, 1929.

Zur Theorie der Kopplungsbreite und der Stoßdämpfung.

Von **V. Weisskopf** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1932.)

Es wird die Kopplungsverbreiterung der Spektrallinien auf rationelle Weise berechnet. Man findet, daß die Kopplung wesentlich schwächer verbreitert, als nach den bisherigen Theorien angenommen wurde. Die starke Verbreiterung durch gleichartige Atome muß auf große Stoßdämpfungsquerschnitte zurückgeführt werden. Im zweiten Teil wird eine Methode zur Abschätzung von optischen Stoßquerschnitten und eine wellenmechanische Beschreibung des Stoßdämpfungsvorganges gegeben.

1. Kopplungsbreite. Es ist seit langem bekannt, daß es bei der Druckverbreiterung der Spektrallinien eine wesentliche Rolle spielt, ob die Linie durch die Wechselwirkung mit Atomen des eigenen Gases oder mit Atomen eines zugesetzten Fremdgases verbreitert wird. Die spezifische, wesentlich stärkere Verbreiterung des Eigengases wird Kopplungsbreite genannt.

Sie ist theoretisch von Holtsmark[1]) mit Hilfe der klassischen Theorie berechnet worden. Er betrachtet das Gas als ein System von vielen gleichartigen Oszillatoren, die durch ihre elektrischen Felder gekoppelt sind. Diese Kopplung verursacht Frequenzverschiebungen. Berechnet man diese und mittelt man sie außerdem über alle möglichen Lagerungen der Oszillatoren gegeneinander, so erhält man einen breiten Frequenzbereich als Absorptions- oder Emissionsgebiet des Gases. Leider ist die Rechnungsweise Holtsmarks nicht einwandfrei. Der Haupteinwand besteht in folgendem: Er berechnet aus der Theorie gekoppelter Schwingungen das mittlere Abweichungsquadrat $\overline{\Delta\omega^2}$ der Eigenfrequenzen des Gesamtsystems von der Eigenfrequenz des ungekoppelten Oszillators. Dann nimmt er willkürlich an, daß die Linienform eine Gaußsche Fehlerkurve sei, woraus sofort für die Halbwertsbreite ω'

$$\omega' = \sqrt{2\ln 2}\cdot\sqrt{\overline{\Delta\omega^2}}$$

folgt. Daß diese Beziehung auch nicht angenähert richtig zu sein braucht, sieht man, wenn man für die Linienform Dispersionsverteilung ansetzt:

$$J(\omega)\,d\omega = \frac{\gamma}{\pi}\,\frac{d\omega}{(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2}.$$

Hier ist das mittlere Abweichungsquadrat $\overline{\Delta\omega^2} = \overline{(\omega-\omega_0)^2}$ unendlich, die Halbwertsbreite hingegen endlich und zwar gleich γ. Auch die Berech-

[1]) J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925.

nung von $\overline{\Delta\omega^2}$ ist Einwänden ausgesetzt. Bei einem großen Teil der Eigenschwingungen eines Systems von gekoppelten Oszillatoren ist die natürliche Dämpfung bedeutend vergrößert, was eine zusätzliche Verbreiterung hervorruft. Diese Breite wird bei Holtsmark gar nicht berücksichtigt. Die quantenmechanische Umrechnung des Holtsmarkschen Verfahrens von Frenkel[1]) ist denselben Einwänden ausgesetzt. Die frühere quantentheoretische Behandlung des Problems von Mensing[2]) beschränkt sich darauf, das mittlere Abweichungsquadrat $\overline{\Delta\omega^2}$ zu berechnen, ohne direkte Schlüsse auf die Halbbreite zu machen.

Wir zeigen nun eine besonders einfache Berechnung der oben definierten Kopplungsbreite für Absorptionslinien. Wir behaupten nämlich, daß diese Breite vollkommen durch den Verlauf des Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$ in

$$\frac{\mathfrak{n}^2-1}{\mathfrak{n}^2+2}=\frac{4\pi}{3}N\alpha \tag{1}$$

gegeben ist, wobei $\mathfrak{n}=n(1+i\varkappa)$ der komplexe Brechungsindex und α die Polarisierbarkeit des einzelnen Atoms bedeutet[3]). N ist die Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter. Um dies einzusehen, erinnern wir, daß nach Ewald, Bothe, Oseen, Lundblad u. a.[4]) die Lorentz-Lorenzsche Beziehung (1) aus der molekularen Theorie der Lichtbrechung abgeleitet wird, die von folgendem Bild ausgeht: Die Moleküle werden als klassische Oszillatoren betrachtet, und es wird der Schwingungszustand dieser Oszillatoren unter der Einwirkung einer äußeren Lichtwelle berechnet unter Berücksichtigung sämtlicher gegenseitigen Einflüsse der Oszillatoren aufeinander. Formel (1) entsteht nach Mittelung über alle möglichen Lagen und Orientierungen der Oszillatoren. Der aus (1) gewonnene Absorptionsverlauf $n\varkappa$ muß daher die Kopplungsbreite im Holtsmarkschen Sinne enthalten.

Für gewöhnlich berechnet man $n\varkappa$ unter der Voraussetzung, daß für Gase $n\sim 1$ ist, so daß man (1) zu

$$\mathfrak{n}-1=2\pi N\alpha \tag{2}$$

vereinfachen kann. Für α wird gesetzt:

$$N\alpha=\frac{A}{\omega_0-\omega+i\gamma},\quad A=\frac{1}{2}\frac{e^2N}{\omega_0 m}f_{mn}, \tag{3}$$

[1]) J. Frenkel, ZS. f. Phys. **59**, 198, 1930.

[2]) L. Mensing, ebenda **34**, 611, 1925.

[3]) Auf diese Art der Behandlung hat schon L. Schütz-Mensing (ZS. f. Phys. **61**, 655, 1930) hingewiesen, ohne sie näher zu diskutieren.

[4]) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **49**, 117, 1916; W. Bothe, ebenda **64**, 693, 1921; C. W. Oseen, ebenda **48**, 1, 1915.

wobei ω_0 die Eigenfrequenz und γ die Dämpfungskonstante des Oszillators ist. f_{mn} ist die Anzahl der Dispersionselektronen, die zu dem entsprechenden Übergang vom Niveau m zum Niveau n gehören. γ ist die Summe aus der Dämpfung γ_1 des Oszillators im leeren Raume und der Dämpfung γ_2 durch die Stöße. Wie berücksichtigen hier also die Bewegung der Atome nur in ihrer dämpfenden Wirkung auf die Strahlung. Es folgt somit aus (2) das bekannte Resultat:

$$n\varkappa = -\frac{2\pi A\gamma}{(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2}. \tag{4}$$

Der Absorptionsverlauf ist danach nur durch die Strahlungs- und Stoßdämpfung bestimmt.

Wir untersuchen die Gültigkeit der Annahme $n \sim 1$. Der Maximalwert der Abweichung

$$n-1 = \frac{2\pi(\omega_0-\omega)A}{(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2} \tag{5}$$

wird für $\omega_0 - \omega = \gamma$ erreicht und hat die Größe $\pi A/\gamma$. Ist der Druck so tief, daß der Stoßdämpfungsanteil γ_2 gegen die Strahlungsdämpfung γ_1 zu vernachlässigen ist, haben wir

$$\gamma = \gamma_1 = \frac{1}{3}\frac{e^2\omega_0^2}{mc^3}C.$$

C ist ein Faktor, mit dem die natürliche Linienbreite des klassischen Oszillators zu multiplizieren ist, um die quantentheoretische Breite zu erhalten. Für einen Übergang $m - n$, der so beschaffen ist, daß von keinem der beiden Niveaus ein anderer spontaner Übergang möglich ist, außer der betrachtete, gilt

$$C = 3f_{mn}\frac{g_n}{g_m},$$

wobei g_m und g_n die Gewichte der beiden Zustände sind. Es wird dann:

$$\frac{\pi A}{\gamma} = \frac{1}{16\pi^2}Z\frac{g_m}{g_n},$$

wobei Z die Anzahl der Atome im Wellenlängenkubus ist. Wir sehen daran, daß der gewohnte, in allen Lehrbüchern zu findende Absorptionsverlauf (4) nur bei extrem geringen Drucken Gültigkeit hat. Es muß nämlich gelten:

$$\frac{1}{16\pi^2}Z\frac{g_m}{g_n} \ll 1. \tag{6}$$

Bei der Na-D_1-Linie, für die $g_m/g_n = 1$, muß zur Erfüllung von (6) der Druck bei 500° K Temperatur $p \ll 2\cdot 10^{-2}$ mm sein. Wenn die Ungleichung (6) nicht erfüllt ist, erhalten wir eine Verschiebung und Ver-

breiterung der Linienform, die wir füglich als die Kopplungsbreite ansehen müssen.

Für $Z \ll 1$ kann man den wirklichen Verlauf von $n\varkappa$ noch näherungsweise berechnen, indem man in (1) nicht $n = 1$ setzt, sondern den Wert aus (5) benutzt. Man erhält dann eine etwas unsymmetrische Linie mit der Halbwertsbreite

$$\omega' = \sqrt{\frac{A^2}{4} + \gamma^2} = \gamma\left(1 + \frac{A^2}{8\gamma^2}\right).$$

$$\left(\text{gültig für } \frac{A^2}{8\gamma^2} < 1\right).$$

Die Linienform ist nur im Zentrum abgeändert. An den Flügeln hat sie wieder den alten Verlauf (4), was aus dem Verhalten des Brechungsindex n folgt: In Gebieten, wo dieser nicht stark von 1 abweicht, muß Formel (4) weiter gültig bleiben. Wir bemerken vorgreifend gleich hier, daß die so berechnete Linienform, solange sie nur schwach verbreitert ist, in der Natur durch den Dopplereffekt zerstört wird und daher wenig reelle Bedeutung hat.

Wenn Z nicht mehr besonders klein gegen 1 ist, muß man $n\varkappa$ direkt aus (1) berechnen. Diese Rechnung findet sich z. B. in Voigts Elektro- und Magnetooptik, 1908, S. 116. Es folgt sofort

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi A}{\omega_0 - \omega - \frac{4\pi A}{3} + i\gamma}.$$

Wir führen die Größen

$$B = 4\pi A, \quad \bar{\omega}_0 = \omega_0 - \frac{4\pi A}{3}, \quad \overline{\Delta\omega} = \omega - \bar{\omega}_0 \tag{7}$$

ein und erhalten damit

$$n^2 = -\frac{(B + \overline{\Delta\omega} + i\gamma)(\overline{\Delta\omega} + i\gamma)}{(\overline{\Delta\omega})^2 + \gamma^2}.$$

Den Imaginärteil der Wurzel aus diesem Ausdruck schreiben wir in den dimensionslosen Größen

$$b = \frac{B}{\gamma}, \quad \Delta = \frac{\overline{\Delta\omega}}{\gamma}, \tag{7a}$$

$$n\varkappa = \sqrt[4]{\frac{(b+\Delta)^2 + 1}{\Delta^2 + 1}} \sin\frac{1}{2}\operatorname{artg}\frac{b}{(b-\Delta)\Delta - 1}. \tag{8}$$

Diese Formel gibt den genauen Verlauf der Absorptionslinie wieder. Man sieht sofort: Für $\Delta \gg b$ geht $n\varkappa$ in den durch (4) bestimmten Verlauf über; weitab von der Linienmitte ist also die Linienform durch die Kopplung *nicht* beeinflußt, bis auf eine Verschiebung des Symmetriezentrums $\Delta = 0$ um $B/3$ gegen ω_0. Erst für $\Delta \sim b$ zeigen sich Modifikationen. Die Größe

$b = B/\gamma$ ist dichteabhängig: B hängt nach (7) und (3) von N ab; γ besteht aus dem dichteunabhängigen Bestandteil γ_1 und aus dem Stoßdämpfungsanteil $\gamma_2 = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2}\,\pi\,\varrho^2\,\bar{v}\,N$, wobei τ die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen ist, ϱ ist der optische Wirkungsradius, $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit der Gasatome. Solange $\gamma_2 < \gamma_1$ ist, kann man nach (7), und (7a) $b = \frac{1}{4\pi^2}\,Z\,\frac{y_m}{y_n}$ setzen. Ist hingegen bei höheren Dichten $\gamma_1 \ll \gamma_2$, so wird

$$b = \sqrt{2}\,\frac{e^2}{\omega_0\, m\, \varrho^2\, \bar{v}}\, f_{mn} \tag{9}$$

und somit unabhängig von der Dichte. Die Linienform ändert sich dann bei Erhöhung der Dichte nur insofern, als die Einheit für Δ in (8) größer wird. Δ wird in Dämpfungsbreiten γ gemessen. Wegen $\gamma_2 \gg \gamma_1$ wächst die Einheit proportional zur Dichte N. b läßt sich nur dann bestimmen, wenn man den Wirkungsradius für die Stoßdämpfung kennt, der zwischen gleichartigen Molekülen sicher bedeutend größer als der gaskinetische ist. Aus den sehr spärlichen Beobachtungen an der Na-D_1-Linie kann man $\varrho \approx 4{,}4 \cdot 10^{-7}$ schätzen, was auch theoretisch plausibel ist (siehe Teil II). Man erhält dann für den konstanten Grenzwert von b für die Na-D_1-Linie bei einer Temperatur von 550° K $b \approx 2{,}7$. Für andere Gase oder Temperaturen ändert sich dieser Wert proportional zu $\frac{f_{mn}}{\varrho^2}\sqrt{\frac{\mu}{T}}$; μ ist die Masse des Gasatoms. Im Teil II wird gezeigt, daß der Stoßdämpfungsquerschnitt ϱ^2 für gleichartige Atome näherungsweise proportional zu f_{mn} angenommen werden darf. Der Grenzwert von b hängt also im wesentlichen nur von μ und T ab. So erhält man für die Hg-Resonanzlinie $\lambda = 2537$ bei gleicher Temperatur einen etwa dreimal so großen Wert.

Wir geben in Fig. 1a den Verlauf von $n\varkappa$ für den konstanten Grenzwert der D_1-Linie wieder, der also die Linienform für Dichten $N \gg 10^{14}$ bestimmt. Er sollte danach von Drucken von einigen Zehntel Millimeter aufwärts gültig sein; wenn man den Dopplereffekt berücksichtigt, liegt die Gültigkeitsgrenze bei 5 mm (s. unten). In Fig. 1b ist der Absorptionskoeffizient für Quecksilber gezeichnet mit $b = 8$ ($T \approx 550°$ K). Diese Kurve gilt für die Linie $\lambda = 2537$ mit Berücksichtigung des Dopplereffektes von $p > 75$ mm an. Zum Vergleich ist die reine Stoßdämpfungsverbreiterung allein punktiert eingetragen. Es sei bemerkt, daß der Unterschied in den beiden Kurven in der Nähe ihrer Maxima eigentlich keine physikalische Bedeutung mehr hat. $n\varkappa$ ist dort größer oder gleich 1, so daß in Schichten, die viele Wellenlängen

dick sind, das ganze Frequenzgebiet vollkommen absorbiert wird. Wenn die Schichtdicke hingegen mit der Wellenlänge vergleichbar ist, so gilt die Lorentz-Lorenzsche Formel nicht mehr. Der Unterschied der Kopplungsform von der reinen Stoßdämpfungsform könnte also nur in den Linienflügeln gefunden werden, wo er aber lange nicht so ausgeprägt ist wie in der Mitte.

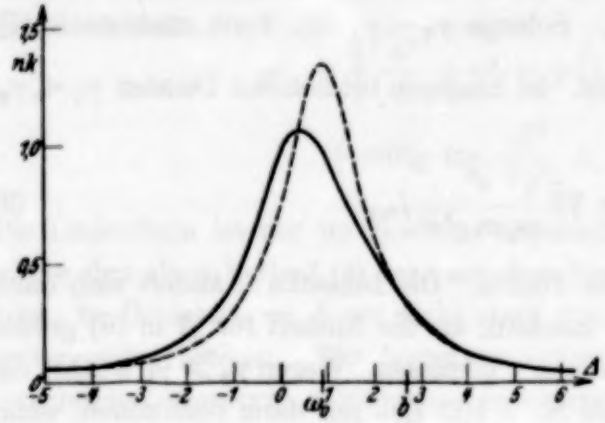


Fig. 1a.

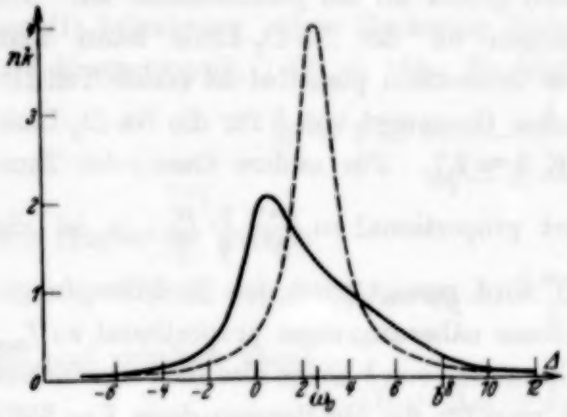


Fig. 1b.

Eine richtige Kopplungshalbwertsbreite läßt sich, wie Fig. 1 zeigt, nicht angeben, da eine Trennung zwischen Kopplung und Stoßdämpfung nicht möglich ist. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß es nicht ganz einwandfrei ist, die Stoßdämpfung bei hohen Eigengasdichten in gleicher Weise zu berücksichtigen, wie man es sonst gewohnt ist. Das Auftreten der Kopplung zeigt, daß der Strahlungsprozeß nicht an ein einzelnes Atom gebunden ist, sondern daß alle Atome gekoppelt an einer Schwingung beteiligt sind. Es ist dann nicht mehr zu übersehen, wie der Stoß zweier Atome auf die Gesamtschwingung wirkt. Da aber vorderhand kein Weg sichtbar ist, dieses Problem zu behandeln, haben wir angenommen, daß die Stöße auch weiter lediglich eine Vergrößerung der Dämpfung der einzelnen Oszillatoren hervorrufen.

Man kann den Einfluß des Dopplereffektes berücksichtigen, wenn man für die Polarisierbarkeit der Volumeneinheit $N\alpha$ nicht (3) setzt, sondern

$$N\alpha = \frac{A}{\delta_0\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{\delta^2}{\delta_0^2}}}{(\omega_0 - \omega - \delta) + i\gamma} d\delta. \tag{10}$$

Es ist nämlich $\frac{1}{\delta_0\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{\delta^2}{\delta_0^2}} d\delta$ die Wahrscheinlichkeit, daß die eingestrahlte Frequenz ω für ein Gasatom um δ verschoben erscheint. δ_0 ist das $1/\sqrt{2}$-fache der Dopplerhalbwertsbreite. Nun wäre es notwendig, die Lorentz-Lorenzsche Gleichung mit (10) als rechte Seite für $n\varkappa$ explizit aufzulösen. Dies ist in geschlossener Form leider nicht möglich. Trotzdem kann man folgende Schlüsse ziehen:

Wir bezeichnen $\omega_0 - \omega = \Delta\omega$ und können für $\Delta\omega > \gamma$ und $\Delta\omega > \delta$ entwickeln:

$$\frac{1}{(\Delta\omega - \delta) + i\gamma} = \frac{1}{\Delta\omega + i\gamma}\left(1 + \frac{\delta}{\Delta\omega + i\gamma} + \frac{\delta^2}{(\Delta\omega + i\gamma)^2} + \cdots\right)$$

und erhalten dann für $\Delta\omega > \delta_0$

$$N\alpha = \frac{A}{\Delta\omega + i\gamma}\left(1 + \frac{1}{2}\,\frac{\delta_0^2}{(\Delta\omega + i\gamma)^2} + \cdots\right).$$

Man sieht hieran, daß $N\alpha$ sich von dem Ausdruck (3) nur um sehr wenig unterscheidet, wenn $\Delta\omega > \delta_0$. Sieben Dopplerbreiten weit von der Linienmitte ist die Polarisierbarkeit durch den Dopplereffekt nur um 1% modifiziert[1]). Wenn nun die Gesamtbreite der Linie viel größer als die Dopplerbreite δ_0 ist, so bleiben unsere Betrachtungen über die Form der kopplungsverbreiterten Linie aufrecht. Speziell die Linienform, die aus dem Verlauf von Fig. 1 entsteht, wird dann nicht modifiziert. Der Bereich, in dem der Dopplereffekt etwas wesentliches ausmacht, liegt einige Dopplerbreiten um die Stelle ω_0. Für Natrium bei 500° liegt dieser Bereich für Drucke über $p \approx 5$ mm bereits im Gebiet vollständiger Absorption, in welchem $n\varkappa \sim 1$ ist.

Einen wesentlich stärkeren Einfluß hat der Dopplereffekt bei geringeren Drucken. Hier findet deutlich eine Entkopplung statt. Die Gültigkeit der Annahme $n \sim 1$ wird nämlich zu höheren Dichten erweitert[2]).

[1]) Es ist dies bekanntlich dieselbe Betrachtung, die zuerst Minkowski (ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926) anstellte. Die Absorptionslinie ergibt sich aus dem Imaginärteil von (12), der mit Minkowskis Formel (2) übereinstimmt.

[2]) Man kann das anschaulich folgendermaßen einsehen: Der Dopplereffekt wirkt ebenso wie eine Aufspaltung der Resonanzstelle in unendlich viel benachbarte Resonanzen. Der Gesamtverlauf von $n - 1$ ist die Summe aus den Verlaufen für jede Resonanzstelle. Da der charakteristische Verlauf von $n - 1$ in einem schmalen Bereich ebenso stark positiv wie negativ wird, ist die Summe über alle Resonanzstellen sehr klein und auf keinen Fall so groß, wie bei einer einzigen Resonanzstelle. Während sich die Absorption der einzelnen dopplerverschobenen Frequenzen superponiert, hebt sich die brechende Wirkung zum Teil gegenseitig auf. Man wird daher nie innerhalb der Absorptionslinie einen Brechungsindex finden, der so stark von Eins verschieden ist, wie es ohne Berücksichtigung des Dopplereffektes zu erwarten wäre.

Da das Integral in (10) schwer auswertbar ist, nehmen wir an, daß die Gasatome alle gleiche Geschwindigkeit $\bar{v}$ hätten. Wir können dann leichter qualitative Schlüsse ziehen. Die Wahrscheinlichkeit der Frequenzänderung δ ist dann $\frac{1}{\delta_0'} d\delta$ für $\delta < \delta_0'$ und Null für $\delta > \delta_0'$, wobei $\delta_0' = \frac{2\pi\bar{v}}{c}$. Unter der Voraussetzung $n \sim 1$ erhält man damit:

$$n - 1 = \frac{2\pi A}{\delta_0'} \ln \frac{(\Delta\omega + \delta_0')^2 + \gamma^2}{(\Delta\omega - \delta_0')^2 + \gamma^2}.$$

Der Maximalwert der Abweichung ist für $\delta_0' > \gamma$

$$\max(n-1) = \frac{4\pi A}{\delta_0'} \ln \frac{2\delta_0'}{\gamma}.$$

Diesen Wert nimmt $n-1$ nur in den Randgebieten $\Delta\omega = \pm(\delta_0' + \varepsilon\gamma)$ ein, wobei ε irgendeine Zahl der Größenordnung 1 ist. In den anderen Gebieten ist

$$|n-1| \sim \frac{2\pi A}{\delta_0'} \cdot \varepsilon. \tag{11}$$

Man kann sich leicht überlegen, daß die etwas höheren Werte in den Randgebieten von der eckigen Geschwindigkeitsverteilung herrühren und daß bei normaler Verteilung der Maximalwert die Größenordnung (11) erhält. Nach Vergleich von (11) und (6) sieht man, daß bei Berücksichtigung des Dopplereffektes die Abweichung des Brechungsquotienten von 1 bis zu höheren Dichten zu vernachlässigen ist. Es gilt nicht mehr (6), sondern

$$\frac{1}{16\pi^3} Z \frac{g_m}{g_n} < \frac{\delta_0}{\gamma_1}, \tag{12}$$

wobei γ_1 die Strahlungsdämpfungskonstante, also das Reziproke der mittleren Verweilzeit ist.

Die Form der Absorptionslinie ist dann durch

$$n\varkappa = \frac{2\sqrt{\pi}}{\delta_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A\gamma e^{-\frac{\delta^2}{\delta_0^2}}}{(\Delta\omega - \delta)^2 + \gamma^2} d\delta \tag{13}$$

gegeben[1]).

Diese Linienform gilt für Na-D_1-Linien bei 500° bis zu Dichten $N < 10^{17}$ oder bis zu Drucken $p < 5$ mm; bei Hg ($\lambda = 2537$) $N < 2{,}7 \cdot 10^{18}$ bzw. $p < 75$ mm. (Die angegebenen Zahlen sind jene, bei denen in den Ungleichungen ungefähr das Gleichheitszeichen stehen würde.) Das Gebiet

[1]) In vielen Arbeiten wird an Stelle dieses Ausdruckes ein etwas komplizierterer von Voigt (Münchener Ber. 1912, S. 603) verwendet, der sich aber mathematisch in unseren umformen läßt. Auch ist die Voigtsche Ableitung meines Erachtens unnötig kompliziert.

zwischen der Gültigkeit von (13) bis zum Überwiegen der Kopplungsbreite über den Dopplereffekt ist zu unübersichtlich, um diskutiert werden zu können.

Zusammenfassend konstatieren wir: Solange die Kopplungs- und Dämpfungsverbreiterungen klein gegen die Dopplerbreite sind, wird der Kopplungseffekt durch die Dopplerverschiebung vollkommen vernichtet. Auch in den Linienflügeln macht er sich nicht bemerkbar. Ist Kopplungs- und Dämpfungswirkung groß gegen Dopplerbreite und ist außerdem die Stoßdämpfung groß gegen die natürliche Linienbreite, so hat die Linie die aus (8) resultierende Form, in der der Wert b nicht mehr von der Dichte abhängt. Diese Form unterscheidet sich in den Randgebieten, die allein der Messung zugänglich sind, nicht sehr stark von der reinen Stoßdämpfungsform; der Kopplungseffekt hat somit eine wesentlich geringere Bedeutung, als ihm nach den bestehenden Theorien bisher zugeschrieben wurde. Die starken Verbreiterungen bei Erhöhung des Eigengasdruckes wird man daher stets auf die hohen Stoßdämpfungsquerschnitte zwischen gleichartigen Atomen zurückführen müssen.

Die experimentellen Untersuchungen zur Kopplungsbreite sind leider sehr spärlich. Die Messungen bei niedrigen Drucken von Malinowski[1]), Hasche, Polanyi und Vogt[2]) sprechen eindeutig gegen Holtsmarks Resultate, die für niedrige Drucke schon eine beträchtliche Breite verlangen. Allein Messungen von Trumpy[3]) scheinen die Holtsmarksche Rechnung zu bestätigen, doch dürften seine Ergebnisse an dem hohen Fremdgasdruck liegen.

Hingegen konstatiert Minkowski bei seinen Messungen der natürlichen Breite an Na-D_1-Linien, daß bereits von $^1/_{100}$ mm Druck aufwärts der Absorptionsverlauf nicht mehr durch die natürliche Dämpfung gegeben ist und führt diese Verbreiterung auf die Kopplung zurück. Da Minkowski nur die äußersten Flügel der Linie ausmißt, kann sich nach den vorstehenden Rechnungen die Kopplung dort nicht bemerkbar machen. Hingegen läßt sich seine Breite zwanglos auf Stoßdämpfung zurückführen, wenn man einen optischen Stoßradius von $\approx 4{,}4 \cdot 10^{-7}$ cm einführt, den wir oben bereits verwendet hatten. Schütz[4]) hat anscheinend eine Abweichung von der natürlichen Linienbreite bei noch tieferen Drucken gefunden. Dies steht im Gegensatz zu den Messungen Minkowskis. Da er aber den Intensitätsverlauf nicht direkt ausmißt, sondern die Breite mit Hilfe des magneto-optischen Righieffektes bestimmt, ist den Minkowskischen Messungen wohl mehr Gewicht beizulegen.

[1]) A. Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 335, 1914.
[2]) R. L. Hasche, M. Polanyi, E. Vogt, ZS. f. Phys. **41**, 587, 1927.
[3]) B. Trumpy, ebenda **40**, 594, 1926.
[4]) W. Schütz, ebenda **45**, 30, 1927.

11. Stoßdämpfung. Die Stoßdämpfungsbreite kommt nach der klassischen Lorentzschen Theorie dadurch zustande, daß die Schwingung des Oszillators durch den Stoß mit einem anderen Atom unterbrochen wird oder auch (worauf oft weniger geachtet wird) dadurch, daß die Frequenz während der Dauer des Stoßes so stark verändert ist, daß die Phase der normalen Frequenz vor und nach dem Stoß nicht mehr übereinstimmt. Wenn $\omega_0(t)$ die Eigenfrequenz des Atoms als Funktion der Zeit ist $-\omega_0(t)$ ist während der Flugzeit konstant und ändert sich nur in der kurzen Zeit des Stoßes —, so ist dann die relative Intensitätsverteilung in der Linie $J(\omega)\,d\omega$ gegeben durch die Fourieranalyse

$$J(\omega) = \text{Const} \int e^{i\int_0^t \omega_0(t)\,dt} \cdot e^{-i\omega t}\,dt. \tag{14}$$

Ist die Stoßdauer sehr klein im Vergleich zur Flugzeit zwischen zwei Stößen, so kann man die Frequenzänderung selbst vernachlässigen und nur den entstehenden Phasensprung der Normalfrequenz berücksichtigen. Beide Prozesse — Abbruch der Schwingung oder Frequenzmodulation während des Stoßes — liefern dann durch Fourieranalyse dieselbe Breite und Linienform. Erstere ist im Frequenzmaß gleich der reziproken mittleren Flugzeit τ, letztere ist die bekannte Dispersionsverteilung.

In der quantentheoretischen Auffassung entspricht einem Abbruch der Schwingung eine Umsetzung der ganzen Lichtenergie in kinetische Energie, also einem Stoß zweiter Art. Diese Art von Stoßdämpfung kann somit nur durch Atome stattfinden, die auch auslöschend auf die Resonanzfluoreszenz der betreffenden Linie wirken. Da die Stoßdämpfungsverbreiterung auch bei Zusatz von nicht auslöschenden Gasen in gleicher Weise beobachtet wird, hat schon Lenz[1]) den zweiten Prozeß als Deutung der Stoßdämpfungsbreite vorgeschlagen[2]).

Die Breite $1/\tau = \sqrt{2}\pi\varrho^2\bar{v}N$ ist stark vom Stoßquerschnitt abhängig. Die Experimente liefern stets größere Querschnitte, als man nach der Gastheorie erwarten würde. Wird die Verbreiterung durch Auslöschung hervorgerufen, muß der Querschnitt gleich dem auslöschenden Querschnitt sein, der leider noch keiner theoretischen Behandlung zugänglich ist. Hingegen

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.

[2]) *Zusatz bei der Korrektur.* Soeben hat Herr Duschinski in einer Dissertation in Berlin (im Erscheinen) mit einem Kerrzellenphosphoroskop zeigen können, daß die Verweilzeit der Natrium-Resonanzfluoreszenz bei Zusatz von auslöschendem N_2-Gas verkleinert wird, während sie sich beim Zusatz von nicht auslöschendem Helium nicht ändert, obwohl die Linie in derselben Weise durch Stoßdämpfung verbreitert erschien. Damit sind die beiden verschiedenen Mechanismen unmittelbar nachgewiesen.

läßt sich der optische Stoßquerschnitt, der aus dem zweiten angegebenen Stoßdämpfungsmechanismus folgt, leicht auf folgende Weise abschätzen:

Es sei $\Delta(r)$ die Frequenzverschiebung, die das leuchtende Atom im Abstand r vom störenden Atom erleidet. (Das störende Atom kann ein Atom gleicher Art oder ein fremdes sein.) Die Phasenverschiebung zwischen der ungestörten Frequenz vor und nach dem Stoß ist dann durch das Integral

$$\Theta = \int \Delta(r)\, dt$$

gegeben, wobei über die Stoßzeit zu integrieren ist. Wir nehmen an, daß das Atom beim Passieren des äußersten Randes der Wirkungssphäre des Nachbarn weder seine Geschwindigkeit, noch seine Richtung stark ändert. Ist nun r_0 der kleinste Abstand, den die beiden Atome erreichen, so gilt

$$\Theta = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\left(\sqrt{v^2 t^2 + r_0^2}\right) dt. \tag{15}$$

Die Grenzen des Integrals dürfen ins Unendliche erstreckt werden, da die Beiträge außerhalb der Stoßzeit nichts mehr ausmachen. v ist die Geschwindigkeit des Atoms. Der optische Wirkungsradius ist jenes r_0, für das $\Theta \sim 1$ wird. Man sieht qualitativ, daß dieser Wirkungsradius viel größer als der gaskinetische sein kann. Über den Verlauf von $\Delta(r)$ kann man sich nach Jablonski[1]) ein Bild machen, wenn man die „Franckschen Potentialkurven" der beiden stoßenden Partikel aufzeichnet, also die Höhen der Termwerte des leuchtenden Atoms als Funktion der Entfernung vom störenden Atom aufträgt (Fig. 2). Die Differenz der beiden Potentialkurven bestimme die Eigenfrequenz des leuchtenden Atoms als Funktion des Abstandes r vom störenden Atom[2]). Da der obere Term sicher stärker beein-

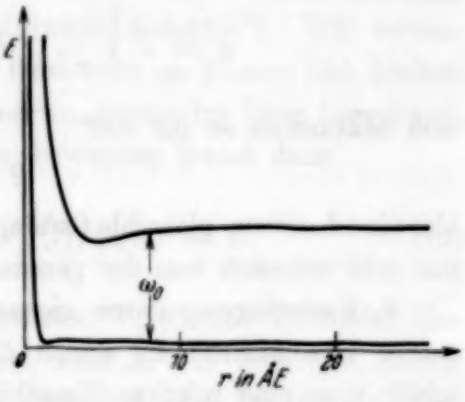


Fig. 2.

[1]) A. Jablonski, ZS. f. Phys. **70**, 723, 1931.

[2]) Man muß hier wohl unterscheiden zwischen Eigenfrequenz und emittierter (oder absorbierter) Frequenz. Wenn ω_0 zeitlich variabel ist, so sind die Intensitäten der emittierten Frequenzen ω durch (14) gegeben. Es können daher Frequenzen emittiert werden, die zu keiner Zeit Eigenfrequenzen des Atoms gewesen sind. Dies ist der Grund, warum Jablonski in seinen Überlegungen[1]) nie die Stoßdämpfung finden kann. Er bestimmt aus den Franckschen Kurven die Häufigkeit der verschiedenen ω_0-Werte, aus der sich im allgemeinen noch nichts über die Intensitätsverteilung in der Strahlung ergeben kann.

flußt wird als der untere, dürfen wir speziell für die äußeren Gebiete der Wirkungssphäre nur den Verlauf der oberen Kurve als ausschlaggebend für $\Delta(r)$ betrachten. Im äußeren Gebiet wird diese Kurve durch die Polarisationswirkungen gesenkt, die wir näherungsweise nach London abschätzen können[1]). Wir unterscheiden zwei Fälle:

1. Verbreiterung durch Fremdgase. In diesem Falle ist die Senkung der Potentialkurve proportional $1/r^6$. Die Proportionalitätskonstante ist $C = \frac{3}{4}\alpha_1\alpha_2 V$, wobei α_1 und α_2 die Polarisierbarkeit des angeregten leuchtenden Atoms bzw. des unangeregten zweiten Atoms ist und V ein Mittelwert aus den Anregungsenergien ist. Wir bestimmen erstere für Natrium aus dem quadratischen Starkeffekt der D-Linien zu $9{,}5 \cdot 10^{-23}$. α_2 setzen wir ungefähr $\sim 10^{-24}$ und $V \sim 4$ Volt um eine plausible Größenordnung zu erhalten. Wir erhalten dann nach (15) für den Wirkungsradius ϱ die Bedingung

$$C \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{(v^2 t^2 + \varrho^2)^3} \sim 1$$

oder

$$\varrho = J \sqrt[5]{\frac{C}{v}}, \quad J = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{1 + x^2)^3}\right)^{1/5} \sim 1$$

und bekommen so für 500^0

$$\varrho = 6{,}8\,\text{Å},$$

also eine durchaus plausible Größe, die im übrigen, wegen der fünften Wurzel, nur sehr schwach von der genauen Wahl der α und V abhängt.

2. Verbreiterung durch eigene Atome. Aus der klassischen Theorie zweier Oszillatoren, die durch die Dipolwechselwirkung gekoppelt sind, erhält man eine mittlere Verschiebung der Eigenfrequenzen in der Entfernung r um

$$\overline{\Delta\omega} = \frac{K}{r^3}, \quad K = \frac{1}{4}\frac{e^2}{m\omega_0} f_{mn}.$$

Zur Korrektion der klassischen Rechnung ist noch sinngemäß mit dem f-Wert der betreffenden Linie multipliziert. Dies liefert wie oben einen Stoßradius für die Na-D_1-Linie

$$\varrho \cong J' \sqrt{\frac{K}{v}} \cong 4{,}4 \cdot 10^{-7}\,\text{cm}, \quad J' = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(1 + x^2)^{3/2}}\right)^{1/2} = \sqrt{2},$$

was mit den Messungen von Minkowski gut übereinstimmt. Er findet, wie schon im Teil I erwähnt, bei Drucken über $^1/_{100}$ mm eine Abweichung

[1]) Siehe F. London, ZS. f. Phys. **63**, 245, 1930.

von der natürlichen Linienbreite, die sich mit diesem Stoßquerschnitt genau wiedergeben läßt. Berechnet man nämlich mit diesem Stoßradius die Linienbreite bei $^1/_{100}$ mm Druck, so erreicht man gerade die Größenordnung der natürlichen Linienbreite. Für die Quecksilberlinie 2537 ergibt die obige Formel $\varrho \cong 1{,}45 \cdot 10^{-7}$, wobei die Temperatur eingesetzt ist, die Orthmann und Pringsheim[1]) bei ihren Messungen hatten; sie fanden den verbreiternden Stoßquerschnitt von Hg gegen Hg ungefähr hundertmal so groß wie der zwischen Hg und einem He-Ne-Gemisch. Letzterer ist jetzt aus Messungen von Zemansky[2]) gut bekannt. Es ergibt sich daraus etwa $\varrho \sim 5 \cdot 10^{-7}$ (und nicht, wie Orthmann und Pringsheim abschätzten, $\varrho \sim 8 \cdot 10^{-7}$). Doch ist auch dieser Wert noch mehr als doppelt so groß wie der berechnete. Hier ist unsere Abschätzungsmethode nur imstande, die Größenordnung wiederzugeben.

Wir geben im folgenden noch eine wellenmechanische Darstellung der Stoßdämpfung durch nichtauslöschende Stöße. Sie liefert dasselbe Ergebnis wie die obige klassische Überlegung und diene zu ihrer Rechtfertigung.

Die Rechnung ist ganz analog zu Condons wellenmechanischer Behandlung der Schwingungsbanden zweiatomiger Moleküle[3]). Wir vereinfachen das Problem, indem wir uns alle Gasatome im Raume fest denken und die Bewegung eines einzigen leuchtenden Atoms im Gase berechnen. Die Schrödingergleichung der Translationsbewegung lautet dann

$$\Delta \psi_n(\mathfrak{r}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - V_n(\mathfrak{r})\right)\psi_n(\mathfrak{r}) = 0. \qquad (16)$$

$\mathfrak{r}$ ist die Koordinate des Atomschwerpunktes, $V_n(\mathfrak{r})$ das Potential, das zwischen den Atomen den Wert Null hat, aber in der Nähe der Atome entsprechend den Franckschen Kurven verändert ist. Die Art der Veränderung hängt noch vom Elektronenzustand n ab, was durch den Index an V und ψ kenntlich gemacht wird. E ist die Translationsenergie. Nennen wir die Eigenfunktionen des n-ten Elektronenzustandes $\varphi_n(q)$, wobei q die Koordinaten der Elektronen relativ zum Atomschwerpunkt sind, dann ist die Übergangswahrscheinlichkeit vom Elektronenzustand n zum Zustand n' unter gleichzeitiger Änderung der Translationsenergie von E auf E' proportional zu:

$$\int q\, \varphi_n(q)\, \psi_n(\mathfrak{r}, E)\, \overline{\varphi_{n'}(q)}\, \overline{\psi_{n'}(\mathfrak{r}, E')}\, dq\, d\mathfrak{r};$$

---

[1]) W. Orthmann u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **46**, 160, 1927.
[2]) M. W. Zemansky, Phys. Rev. **36**, 219, 1930.
[3]) E. U. Condon, ebenda **32**, 858, 1928.

$\psi_n(\mathfrak{r}, E)$ bedeutet die zur Translationsenergie E gehörige Eigenfunktion von (16). Wir nehmen, ebenso wie Condon (l. c.) an, daß die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit

$$A_{n\,n'} = \int q\,\varphi_n(q)\,\overline{\varphi_{n'}(q)}\,dq$$

unabhängig von $\mathfrak{r}$ ist, auch an den Stellen veränderten Potentials. Dann ist die Übergangswahrscheinlichkeit unter Änderung des Translationszustandes proportional zu

$$A_{n\,n'} \int \psi_n(\mathfrak{r}, E)\,\psi_{n'}(\mathfrak{r}\,E')\,d\mathfrak{r}. \tag{17}$$

Man sieht sofort: wenn $V_n = V_{n'}$, ist das Integral aus Orthogonalitätsgründen Null, solange $E \neq E'$. Laufen also die Franckschen Kurven parallel, gibt es keine Umwandlung von Lichtenergie in Translationsenergie. Die Linie bleibt scharf, wie es dann auch die klassische Betrachtung im vorigen Abschnitt verlangt. Ist aber $V_n \neq V_{n'}$, so liefert das Integral in (17) die relative Wahrscheinlichkeit dafür, daß das emittierte Licht um $\frac{2\pi}{h}(E - E')$ von der Bohrschen Frequenz $\omega_{n\,n'}$ des $n - n'$-Überganges abweicht. Die so berechnete Intensitätsverteilung ist mit der Stoßdämpfung identisch. Sie liefert nämlich dasselbe Resultat wie (14).

Um dies einzusehen, vereinfachen wir die Schrödingergleichung (16), indem wir sie als eindimensional betrachten. Wir vernachlässigen damit die Richtungsänderungen während des Stoßes. Außerdem nehmen wir an, daß das leuchtende Atom nur durch die äußersten Schichten der Wirkungssphäre der Gasatome fliegt. Gerade diese Passagen sind ja für die Berechnung des Stoßquerschnitts allein wichtig und sind außerdem wesentlich häufiger als die zentralen Stöße. Wir dürfen dann annehmen, daß die Änderung von V_n während des Stoßes klein ist gegen die Translationsenergie. Die Lösungen von (16) sind dann nach der Wentzel-Brillouinschen Näherungsmethode, die unter diesen Voraussetzungen gültig ist:

$$\psi_n(x, E) = \frac{\text{const}}{\sqrt{p}}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\int_0^x p\,dx}, \qquad p = \sqrt{2m(E - V_n)}, \tag{18}$$

x ist die eindimensionale Koordinate des Atomschwerpunktes. An den Stellen zwischen den Gasatomen ist $V_n = 0$ und

$$\psi_n(x, E) = \text{const} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2mE}\,x + i\delta}$$

Die relative Wahrscheinlichkeit der Änderung der Translationsenergie von E auf E' ist dann nach (17)

$$\text{const} \int \frac{1}{\sqrt{p\,p'}}\, e^{\frac{2\pi i}{h}\int (p' - p)\,dx}\,dx, \tag{19}$$

wobei

$$p' = \sqrt{2m(E' - V_{n'})}.$$

Wir zeigen nun, daß die aus (19) folgende Intensitätsverteilung in der Spektrallinie identisch mit (14) ist. Zu dem Zweck setzen wir $dx = vdt$ und beachten, daß auf Grund unserer Voraussetzungen $p - p' \ll p$ ist. Dann gilt $(p - p')v = T - T'$, wobei T und T' die kinetischen Energien des Atoms in den beiden Elektronenzuständen sind. Außerdem können wir setzen $\sqrt{pp'} \simeq p = mv$. Dann wird aus (19)

$$\frac{\text{Const}}{m} \int e^{\frac{2\pi i}{h} \int_0^t (T' - T)\, dt} \, dt. \tag{20}$$

Nun kann man leicht sehen, daß $T' - T = h/2\pi\,(\omega_0(t) - \omega)$ ist, so daß (20) mit (15) übereinstimmt. Es gilt nämlich:

$$T' - T = E' - E + V_n - V_{n'}.$$

Die *emittierte* Frequenz ω ist:

$$\omega = \omega_{n\,n'} + \frac{2\pi}{h}(E - E').$$

Der Abstand der Franckschen Potentialkurven ist an der Stelle x, wo sich das Atom zur Zeit t befindet:

$$\omega_0(t) = \omega_{n\,n'} + \frac{2\pi}{h}\left(V_n(x) - V'_{n'}(x)\right).$$

Wir können somit die Stoßdämpfung auffassen als eine Umwandlung von Translationsenergie in Lichtenergie und umgekehrt, ähnlich wie der von Oldenberg oft diskutierte Mechanismus[1]). Sie ist wellenmechanisch ein Analogon zu den Elektronenschwingungsbanden zweiatomiger Moleküle, bei denen auch die Bewegungsenergie der Kerne zu den Elektronentermen hinzugefügt oder abgezogen werden kann. Während dort infolge der regelmäßigen Kernbewegung die Spektren diskret sind, erscheint hier auf beiden Seiten der Elektronenfrequenz das kontinuierliche Spektrum der Gasbewegung in Form der Stoßdämpfungsbreite.

Für viele wertvolle Diskussionen schulde ich Herrn H. Kallmann und Herrn F. G. Houtermans besonderen Dank.

Berlin, Institut für theoretische Physik an der Universität.

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **51**, 605, 1928.

Die Bandenspektra des Calciumhydrids. II.

Von **Birger Grundström** in Stockholm.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Februar 1932.)

Das früher erwähnte Bandensystem $D, {}^2\Sigma \rightarrow N, {}^2\Sigma$ in CaH wird näher untersucht. In § 1 wird die Dublettaufspaltung $\Delta\nu_{1,2}(K)$ und einige bei niedrigen Rotationszahlen auftretende Satellitenserien beschrieben. § 2 enthält die Berechnung der Bandenkonstanten. In § 3 wird die Möglichkeit erörtert, daß die Störungen der Rotationstermfolge in $D, {}^2\Sigma$ von einem benachbarten $E, {}^2\Pi$-Zustand verursacht sind.

Das D-System des Calciumhydrids ist schon früher beschrieben[1]). Das System entspricht einem Übergang $D, {}^2\Sigma \rightarrow N, {}^2\Sigma$ und zeigt mehrere eigentümliche Störungen in der Feinstruktur der Banden. Gestützt auf die Übergänge $1-0$, $1-1$ und $2-0$ wurden die Störungen im Anfangszustand D beschrieben. Die Analyse des Bandensystems ist jetzt fortgesetzt worden, wobei auch die Übergänge $0-1$, $0-2$, $0-3$ und $1-2$ ausgemessen wurden. Die Messungen der sämtlichen Banden sind in den Tabellen 1 bis 7 zu finden. Die Nullagen der Banden können nach folgender Formel dargestellt werden:

$$\nu(v', v'') = 22525{,}0 + (1115{,}2 \cdot v' - 32{,}3 \cdot v'^2) - (1297{,}5 \cdot v'' - 19{,}2 \cdot v''^2).$$

§ 1. Die Banden bestehen aus doppelten P- und R-Zweigen, welche in die Tabellen nach der Quantenzahl K eingeordnet wurden. R_1 und P_1 entsprechen also $J = K + {}^1/_2$, R_2 und P_2 $J = K - {}^1/_2$. Die Dublettaufspaltung $R_1 R_2$ und $P_1 P_2$ ist in den Übergängen von D, $v = 0$ bis zu den niedrigsten Rotationszahlen beobachtbar, während die Aufspaltung in den Übergängen von D, $v = 1$ für $K' > 8$ und in D, $v = 2$ für $K' > 13$ meßbar wird. Diese Aufspaltung zeigt eine beträchtliche Abweichung von dem gewöhnlichen Verlauf in den ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$-Banden. Da die Dublettaufspaltung $\Delta\nu_{1,2}(K)$, d. h. $T_1 - T_2$, im Normalzustand vollkommen regelmäßig ist, d. h. beinahe linear mit K wächst, müssen wir diesen eigentümlichen Verlauf in den aktivierten D-Term verlegen. Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung der Aufspaltung $\Delta\nu_{1,2}(K)$ in D, $v = 0{,}1$ und 2. Man findet, daß $\Delta\nu_{1,2}(K)$ eine starke Steigerung bei ungefähr derselben Rotationszahl in allen drei Kernschwingungsniveaus zeigt. Für die höchsten K-Werte ist die Aufspaltung besonders unregelmäßig.

---

[1]) B. Grundström, ZS. f. Phys. **69**, 235, 1931.

Tabelle 1. λ 4702. (0 — 1).

K	I	R_1	I	R_2	I	P_1	I	P_2
1	0	21271,29	0	21272,06				
2	1	269,49	1	270,50	ü	21243,63	ü	21245,18
3	2	264,44	1	265,53	1	230,11	1	231,20
4	ü	255,75	2	257,16	1	211,72	1u	212,66
5	2	243,63	2	245,18	2	190,19	ü	191,10
6	2	227,90	2	229,53	2	165,12	2	166,50
7	3	208,26	3	209,76	ü	136,40	2	138.10
8	3	184,87	3	186,55	3	104,44	3	106,15
9	3	157,30	3	159,09	3	068,73	3	070,38
10	3	125,86	3	127,60	3	028,98	3	030,85
11	4	090,32	4	091,87	3	20985,38	3	20987,15
12	4	050,62	3	052,21	3	937,98	3	939,70
13	4	007,00	4	008,42	3	886,55	3	888,27
14	4	20959,38	3	20960,93	3	831,14	3	832,82
15	4	908,31	4	909,60	3	771,69	3	773,30
16	4	854,29	4	855,70	3	708,71	3	710,09
17	4	798,06	4	799,59	4	642,03	4	643,56
18	5	742,19	5	744,24	2	572,75	2	574,08
19	5	690,80	5	694,43	4	501,38	4ü	503,19
20	5	647,24	4	652,97	3	430,62	4	432,76
21	5	610,34	4	617,83	4	364,57	4	368,18
22	5	576,95	4	585,40	5	306,27	5	312,17
23	5	548,97	5	557,28	5	254,95	5	262,49
24	ü	484,40	ü	490,32	5	207,32	3	215,67
25	3	439,96	2	446,08	4	165,21	3	173,63
26	2	382,40	3	388,26	3	086,80	3	093,06
27	ü	312,17	2	316,62	3	028,34	0	034,77
28	2	230,91	2	236,09	3	19957,44	3	19963,23
29					2	873,98	2	878,43
30					2	779,50	2	784,89

Tabelle 2. λ 4988 (0 — 2).

K	I	R_1	I	R_2	I	P_1	I	P_2
3	1u	20043,63	1u	20044,73	1	20009,06	ü	20009,95
4	2	035,83	2u	037,12	ü	19991,77	1	19992,59
5	2	024,67	2	026,06	1	971,10	1	972,21
6	2	009,95	2	011,57	2	947,30	1	948,69
7	3	19991,77	2	19993,45	2	920,09	2	921,56
8	3	969,96	2	971,63	2	889,52	2	891,19
9	3	944,16	2	945,89	2	855,50	2	857,23
10	2	914,41	2	916,11	2	817,83	2	819,58
11	3	881,22	3	882,82	2	776,48	3	778,24
12	3	843,95	3	845,49	3	731,29	3	732,99
13	3	802,82	3	804,32	3	682,37	3	684,04
14	4	758,00	4	759,52	3	629,64	3	631,33
15	4	709,86	4	711,24	3	573,27	3	574,87
16	4	658,81	5	660,18	3	513,28	3	514,83
17	5	605,91	5	607,37	3	450,08	3	451,53
18	5	553,62	5	555,66	4	384,20	4	385,63
19	5	506,06	5	509,52	5	316,59	5	318,08

K	I	R_1	I	R_2	I	P_1	I	P_2
20	5	19466,30	5	19472,04	5	19249,66	5	19251,73
21	5	433,56	5	441,04	5	187,72	5	191,28
22	5	404,38	5	412,97	5	133,69	5	139,55
23	5	380,92	5	389,16	5	086,84	5	094,37
24	4	321,15	ü	326,97	5	043,76	5	052,23
25	4	281,27	4	287,62	5	006,62	3	014,39
26	4	—	3	234,69	5	18933,34	5	18939,60
27	3	164,06	3	168,42	5	880,13	5	886,54
28	3	088,00	3	093,30	5	814,76	5	820,44
29					5	736,99	5	741,61
30					5	648,36	5	653,67

Tabelle 3. λ 5301 (0 — 3).

K	I	R_1	I	R_2	I	P_1	I	P_2
1	0	18865,97	0	18866,87	0	18851,34		
2	1	865,23	1	866,17	1	839,50	0	18840,53
3	1	861,30	1	862,34	1	826,84	0	827,60
4	2	854,30	1	855,59	1	810,13	1	811,11
5	3	844,14	2	845,55	1	790,53	1	791,70
6	2	830,67	2	832,23	2	767,92	2	769,26
7	2	813,84	2	815,40	2	742,13	2	743,68
8	3	793,48	2	795,10	2	713,23	2	714,81
9	3	769,60	3	771,19	3	680,91	3	682,58
10	3	742,13	3	743,68	3	645,21	3	646,94
11	4	710,76	4	712,36	3	606,03	3	607,73
12	4	675,82	4	677,36	4	563,16	3	564,90
13	4	637,31	4	638,86	4	516,83	3	518,46
14	5	595,27	5	596,66	4	466,84	3	468,48
15	5	549,99	5	551,35	4	413,38	3	414,93
16	5	502,13	5	503,50	4	356,57	4	358,06
17	5	452,60	5	454,01	4	296,75	4	298,18
18	5	403,82	5	405,79	5	234,37	4	235,77
19	6	360,01	6	363,44	5	170,50	5	171,99
20	5	324,22	5	329,98	5	107,58	5	109,61
21	5	295,65	5	303,08	6	049,77	6	053,28
22	5	270,79	5	279,14	5	000,12	5	005,90
23	4	251,86	5	260,07	5	17957,86	5	17965,34
24	4	196,83	4	203,00	5u	919,58	5	927,94
25	4	161,94	4	168,20	ü	—	3	895,55
26	3	114,78	3	120,46	3	819,17	ü	825,31
27	3	055,24	3	059,53	3	771,34	3	777,67
28	2	17984,76	2	17990,00	3	711,51	2	717,20
29					3	639,41	2	643,81
30					3	556,85	2	562,09

In den Banden, die von den Niveaus D, $v = 1$ und 2 ausgehen, kommt außerdem bei niedrigen Rotationszahlen ein anderes anormales Verhalten hinzu, nämlich das Auftreten von zwei Satellitenserien, die unten mit R^* und P^* bezeichnet werden.

Tabelle 4. λ 4235 (1 — 0).

K	I	R_1	I	R_2	I	P_1	I	P_2	I	R^*	I	P^*
1											0	23600,93
2									0	23614,28	1	589,90
3	1	23606,03		23606,03					1	608,60	1	573,70
4	1	597,11		597,11					1	599,53	1	555,37
5	1	584,26		584,26	2	23530,22		23530,22	1	586,55	2	532,72
6	2	567,16		567,16	3*u*	504,54		504,54	1	571,05	2*u*	506,66
7	3*u*	546,00		546,00	3	474,74		474,74			3	476,91
8	3	520,50	3	521,30	3	440,73		440,73			2	444,86
9	3	490,91	3	491,71	3*u*	403,15		403,15				
10	3	457,24	3	458,04	2	361,07	2	361,90				
11	3	419,26	3	420,08	3	315,02	3	315,92				
12	3	377,27	3	378,13	3	264,97	3	265,89				
13	ü	331,56	ü	332,41	ü	—	ü	—				
14	4	282,13	ü	283,30	ü	—	ü	—				
15	ü	230,39	ü	231,29	4	090,67	4	091,58				
16	4	175,52	4	176,70	5	025,53	4	026,50				
17	4	119,85	4	121,49	ü	—	ü	—				
18	4	064,04	4	066,15	5	22887,15	5	22888,54				
19	4	011,88	4	015,56	5	816,17	5	817,99				
20	4	22962,39	4	22967,96	5	744,83	5	747,12				
21	4	917,39	4	924,33	5	677,53	5	681,29				
22	3	875,67	3	883,83	ü	612,92	4	618,71				
23	3	836,78	3	845,84	3	553,22	ü	560,57				
24	3	783,28	3	790,55	4	496,76	3	505,11				
25	ü	744,83	4	752,58	ü	—	3*u*	452,58				
26	3	684,93	3	689,23	3	375,59	3*u*	382,72				
27					3	322,83	4	330,70				
28					4	249,32	3	253,74				

Tabelle 5. λ 4473 (1 — 1).

K	I	R_1	I	R_2	I	P_1	I	P_2	I	R^*	I	P^*
0									3	22354,74		
1									2	357,01	2	22341,33
2									3	354,74	3	330,01
3	2	22347,16		22347,16					2	349,80	3	315,40
4	2	339,06		339,06					3	341,33	2*u*	297,04
5	3	327,02		327,02	2*u*	22273,00		22273,00	3	329,20	3	275,58
6	3*u*	311,03		311,03	2	248,50		248,50	3	315,14	3	250,62
7	5*d*	291,30		291,30	3	219,94		219,94			3	222,23
8	3	22267,32	3	22268,12	4*u*	187,74		187,74			2*u*	191,75
9	4	239,56	4	240,42	3	151,60	3	151,97				
10	4	207,67	4	208,57	4	111,58	4	112,44				
11	4	171,94	4	172,77	3	067,71	3	068,62				
12	4	132,33	4	133,09	4	019,88	4	020,90				
13	5	088,93	5	089,83	4	21968,36	4	21969,22				
14	5	042,49	5	043,34	5	912,98	5	913,87				
15	5	21993,14	5	21994,12	5	854,01	5	854,85				
16	5	941,85	5	942,98	5	791,81	5	792,66				
17	5	889,60	5	891,34	5	726,72	5	727,92				
18	4*u*	837,47	4*u*	839,31	5	660,26	5	661,48				

K	I	R_1	I	R_2	I	P_1	I	P_2	I	R^*	I	P^*
19	4	21 788,66	ü	—	5	21 592,77	5	21 594,66				
20	4	743,05	4	21 748,54	4	525,59	4	527,68				
21	4	702,11	4	708,94	4	462,22	4	466,00				
22	3	664,63	3u	672,80	4	402,03	4	407,57				
23	3	630,22	3	639,14	4	346,64	4	353,55				
24	3	581,30	3	588,46	4	294,86	4	303,10				
25	3	547,38	3	555,22	3	246,31	3	255,39				
26	3	492,83	3	497,10	3	183,50	3	190,75				
27					3	136,06	3	143,84				
28					3	068,03	3	072,37				

Tabelle 6. λ 4732 (1 — 2).

K	I	R_1	I	R_2	I	P_1	I	P_2	I	R^*	I	P^*
1											1	21 115,82
2											1	106,15
3	1	21 126,77		21 126,77					1u	21 129,06	ü	—
4	1	119,55		119,55					1	121,63	1	077,54
5	1	108,37		108,37	2	21 054,18		21 054,18	1	110,63	1	057,06
6	2u	093,59		093,59	2	030,85		030,85	2	097,30	2	033,15
7	ü	075,27		075,27	2	003,90		003,90			1	006,12
8	2	052,87	2	053,67	2	20 973,19		20 973,19			1	20 976,97
9	2	026,84	2	027,68	2	938,83	2	939,70				
10	3	20 997,15	3	20 997,80	2	900,65	2	901,67				
11	3	963,31	3	964,12	2	859,08	2	860,02				
12	3	925,72	3	926,75	3	813,71	2	814,51				
13	2	885,18	2	886,06	3	764,37	3	765,28				
14	3	841,40	3	842,29	3u	711,66	2u	712,54				
15	3	794,79	3	795,83	ü	655,69	ü	656,43				
16	4	746,59	4	747,78	3	596,50	3	597,53				
17	3	697,64	3	699,29	3	535,12	2	536,11				
18	3	649,02	3	650,64	ü	472,04	ü	473,45				
19	3	603,85	2	607,54	ü	—	ü	—				
20	4	562,39	2	567,79	2u	345,00	2u	347,11				
21	3	525,69	3	532,34	2	285,62	2	289,40				
22	2	492,31	2	500,51	1	229,83	2	235,36				
23	3	461,63	2	471,34	1	178,94	1	185,81				

Tabelle 7. λ 4059 (2 — 0).

K	I	R_1	I	R_2	I	P_1	I	P_2	I	R^*	I	P^*
3	2	24 625,84		24 625,84	1	24 591,57		24 591,57	1	24 625,16	1	24 590,64
4	2	616,51		616,51	1	572,95		572,95	1	615,49	1	571,73
5	1	603,24		603,24	1	550,18		550,18	2	601,68	1	549,25
6	2	584,59		584,59	2	523,58		523,58	2	584,27	2	522,65
7	2	563,17		563,17	2	493,84		493,84	2	562,45	2	492,21
8	2	533,95		533,95	4d	458,01		458,01	2	536,35	4d	458,01
9	3	504,29		504,29	2	420,31		420,31	3	505,98	3	419,72
10	3	469,70		469,70	2	374,50		374,50	3	471,62	3	377,05
11	3	430,58		430,58	3	328,37		328,37			3	330,25

K	I	R_1	I	R_2	I	P_1	I	P_2	I	R^*	I	P^*
12	5	24387,61		24387,61	3	24277,39		24277,39			3	24279,29
13	3	340,53	3	340,80	3	222,00		222,00				
14	4	289,82	4	290,20	5	162,85		162,85				
15	5	236,02	5	236,71	4	099,75	4	100,17				
16	5	179,97	5	181,00	5	033,08	5	033,63				
17	5	122,68	4	124,12	5	23963,45	5	23964,19				
18	5	066,43	5	068,68	5	891,73	5	892,79				
19	5	007,65	5	011,04	5	818,89	5	820,71				
20	5	23957,20	5	23962,19	4	747,37	4	749,63				
21	5	908,81	5	915,53	ü	—	ü	—				
22	5	864,50	5	872,59	ü	607,75	ü	613,07				
23	3	827,75	3	834,97	4	544,55	4	551,30				
24	3	771,45	3	780,91	4	485,34	4	493,43				
25					3	433,71	3	441,16				
26					2	363,41	2	373,19				

In den $1-0$-, $1-1$- und $1-2$-Banden (Tabellen 4, 5 und 6) sind diese Satelliten für $K' < 8$ vorhanden. Die Linien, die etwa dieselbe Intensität wie die gewöhnlichen R- und P-Zweige haben, brechen also mit $R^*(6)$ und $P^*(8)$ schroff ab. In der $1-1$-Bande, wo die Serien wegen großer Intensität der Bande am weitesten bis an die Nullage verfolgt werden können, sind die Satelliten bis zu $R^*(0)$ und $P^*(1)$ vorhanden. Dagegen sind in keiner der Banden $1-0$, $1-1$ und $1-2$ die gewöhnlichen P- und R-Serien für $K' < 4$ zu finden. In der $2-0$-Bande (Tabelle 7) treten ähnliche Verhältnisse auf. Die Satelliten sind hier für $K' < 12$ gemessen worden, d. h. sie brechen mit $R^*(10)$ und $P^*(12)$ ab. Derselbe Verlauf hat sich auch in der Bande $2-1$ gezeigt, welche aber hier nicht veröffentlicht wird, weil dieser Übergang von intensiven Calciumlinien überlagert ist und deshalb nicht Gegenstand einer genauen Analyse werden kann.

Es entsteht jetzt die Frage, welche Stellung diese R^*- und P^*-Serien im System einnehmen. Um darüber entscheiden zu können, müssen wir die Kombinationsdifferenzen des Endzustandes der Tabelle 9 und 9a benutzen. Die gewöhnlichen Serien, die bei höheren K-Werten als deutlich getrennte Dubletten auftreten, lassen sich somit ohne weiteres als $R_1 R_2$ und $P_1 P_2$ deuten. Die Dublettserien sind wie im Anfang dieses Paragraphen gesagt wurde, bei niedrigen Rotationszahlen nur als einfache Linien zu finden. Wir können dann vorläufig nicht sicher sein, ob diese einfachen Linien in Wirklichkeit als nicht aufgelöste Dubletten R_1, R_2 und P_1, P_2 zu deuten sind. Es gibt ja auch die Möglichkeit, daß diese Linien und die Satellitenserien R^* und P^* mit je einer der Termfolge T_1 oder T_2 kombinieren. Durch einen Vergleich der Kombinationsdifferenzen $R^*(K-1)$

Tabelle 8. $\Delta_2 T'(K) = R(K) - P(K)$.

K	$v' = 0$		$v' = 1$		$v' = 2$	
	$\Delta_2 T_1'(K)$	$\Delta_2 T_2'(K)$	$\Delta_2 T_1'(K)$	$\Delta_2 T_2'(K)$	$\Delta_2 T_1'(K)$	$\Delta_2 T_2'(K)$
1	14,63					
2	25,79	25,48				
3	34,45	34,62			34,27	34,27
4	44,09	44,50			43,56	43,56
5	53,54	53,93	54,08	54,08	53,06	53,06
6	62,73	62,96	62,63	62,63	61,01	61,01
7	71,75	71,76	71,33	71,33	69,33	69,33
8	80,31	80,38	79,68	80,47	75,94	75,94
9	88,64	88,66	87,91	88,33	83,98	83,98
10	96,76	96,67	96,25	96,13	95,20	95,20
11	104,80	104,64	104,23	104,14	102,21	102,21
12	112,65	112,49	112,25	112,22	110,22	110,22
13	120,46	120,28	120,69	120,70	118,53	118,80
14	128,34	128,16	129,63	129,66	126,97	127,35
15	136,61	136,36	139,12	139,37	136,27	136,54
16	145,56	145,47	150,04	150,26	146,89	147,37
17	155,90	155,90	162,70	163,30	159,23	159,93
18	169,44	170,07	177,03	177,72	174,70	175,89
19	189,47	191,38	195,80	197,57	188,76	190,33
20	216,63	220,30	217,47	220,74	209,83	212,56
21	245,83	249,74	239,94	242,92	—	—
22	270,68	273,30	262,68	265,17	256,75	259,52
23	294,03	294,77	283,57	285,43	283,20	283,67
24	277,24	274,82	286,48	285,40	286,11	287,48
25	274,70	272,55	301,07	299,91		
26	295,61	295,15	309,34	306,43		
27	283,89	281,83				
28	273,32	272,84				

Tabelle 8a. $\Delta_2 T^*(K) = R^*(K) - P^*(K)$.

K	$v' = 1$	$v'' = 2$	K	$v' = 1$	$v'' = 2$
1	15,68		6	64,35	61,62
2	24,56		7		70,24
3	34,65	34,52	8		78,34
4	44,18	43,76	9		86,26
5	53,67	52,43	10		94,57

$- P^*(K+1)$ in Tabelle 9a und $R(K-1) - P(K+1)$ in Tabelle 9 oder den von Hulthén[1]) angegebenen geht hervor, daß eine solche Einteilung nicht möglich ist. Man wird statt dessen zu der Annahme gedrängt, daß in dem D-Niveau zwei Elektronenterme $T_{1,2}$ und T^* vorhanden sind, die beide mit sowohl T_1 als T_2 des Endzustandes kombinieren. Es ist leider nicht möglich, aus den Aufnahmen zu entscheiden, ob der T^*-Term auch als

[1]) E. Hulthén, Phys. Rev. **29**, 27, 1927.

Tabelle 9. $\Delta_2 T''(K) = R(K-1) - P(K+1)$.

K	$v''=0$		$v''=1$		$v''=2$		$v''=3$	
	$\Delta_2 T_1''(K)$	$\Delta_2 T_2''(K)$	$\Delta_2 T_1''(K)$	$\Delta_2 T_2''(K)$	$\Delta_2 T_1''(K)$	$\Delta_2 T_2''(K)$	$\Delta_2 T_1''(K)$	$\Delta_2 T_2''(K)$
2			41,18	40,86			39,13	39,27
3			57,77	57,84			55,10	55,06
4	75,74	75,74	74,21	74,30	72,56	72,55	70,77	70,64
5	92,75	92,75	90,60	90,61	88,61	88,57	86,38	86,33
6	109,46	109,46	107,15	107,08	104,53	104,48	102,01	101,87
7	126,50	126,50	123,38	123,33	120,41	120,39	117,44	117,42
8	142,85	142,85	139,62	139,35	136,36	135,89	132,93	132,82
9	159,44	159,42	155,82	155,69	152,17	152,03	148,27	148,16
10	175,90	175,85	171,89	171,87	167,72	167,66	163,57	163,46
11	192,29	192,23	187,84	187,78	183,26	183,20	178,97	178,78
12	208,58	208,58	203,68	203,58	198,90	198,81	193,93	193,90
13	224,76	224,76	219,42	219,30	214,18	214,18	208,98	208,88
14	240,83	240,73	235,11	235,05	229,52	229,54	223,93	223,93
15	256,67	256,68	250,67	250,76	244,81	244,73	238,70	238,60
16	272,57	272,52	266,35	266,12	259,73	259,71	253,24	253,17
17	288,30	288,23	281,57	281,56	274,59	274,44	267,76	267,73
18	303,74	303,46	296,76	296,54	289,32	289,29	282,10	282,02
19	319,14	319,03	311,73	311,55	303,99	303,73	296,24	296,18
20	334,35	334,27	326,31	326,25	318,29	318,19	310,24	310,16
21	349,46	349,18	341,00	340,88	332,59	332,46	324,10	324,08
22	364,22	364,00	355,43	355,36	346,74	346,60	337,79	337,74
23	379,04	378,96	369,70	369,72	360,62	360,74	351,21	351,20
24	394,04	393,54	383,83	383,70	374,30	374,77	—	364,52
25	407,86	407,78	397,70	397,48	387,81	387,37	377,66	377,69
26	422,00	421,88	411,47	411,35	401,14	401,08	390,60	390,53
27	435,61	435,49	424,88	424,88	—	414,25	403,27	403,26
28			438,19	438,19	427,07	426,81	415,83	415,72
29			451,41	451,20	439,64	439,63	427,91	427,91

Tabelle 9a. $\Delta_2 T''(K) = R^*(K-1) - P^*(K+1)$.

K	$v''=0$	$v''=1$	$v''=2$	K	$v''=0$	$v''=1$	$v''=2$
1		24,73		7	126,73	123,39	120,33
2		41,61		8	142,73		
3	58,91	57,70		9	159,30		
4	75,90	74,22	72,00	10	175,73		
5	92,86	90,71	88,48	11	192,33		
6	109,56	106,97	104,51				

ein Dubletterm $T^*_{1,2}$ zu deuten ist, weil die R^*- und P^*-Serien nur als einfache Linien auftreten. Von diesen Elektronentermen ist, wie Fig. 1 zeigt, bei hohen Rotationszahlen $T_{1,2}$ stabil, während der andere T^* nur von $K'=0$ bis 7 in D, $v=1$ und von $K'=0$ bis 11 in D, $v=2$ existiert. In D, $v=0$ ist nur ein Elektronenterm $T_{1,2}$ nachweisbar gewesen.

§ 2. Bei hohen Rotationszahlen zeigen die Serien $R_1 R_2$ und $P_1 P_2$ in sämtlichen Banden eine schwache Andeutung, daß sie bei $R(23)$ und

$P(25)$ eine Kante bilden. Gleichzeitig tritt eine starke Steigerung der Dublettaufspaltung $R_1 R_2$ und $P_1 P_2$ auf, was sich auch in der vorher genannten Steigerung in der in Fig. 1 zu findenden Termaufspaltung $\Delta\nu_{1,2}(K)$ zeigt. Oberhalb dieser schwach ausgebildeten Kanten haben die Banden einen unregelmäßigen Verlauf; in diesem Verhalten haben die Banden von dem Niveau D, $v = 0$ bis zu $R(28)$ und $P(30)$ verfolgt werden können. Die letzten Linien zeigen immer noch eine große Intensität. Auf Grund des unregelmäßigen Serienverlaufs ist es nicht möglich gewesen, sicher zu entscheiden, ob die Banden plötzlich mit diesen starken Linien aufhören oder ob die Serien sich noch nach höheren Rotationszahlen fortsetzen.

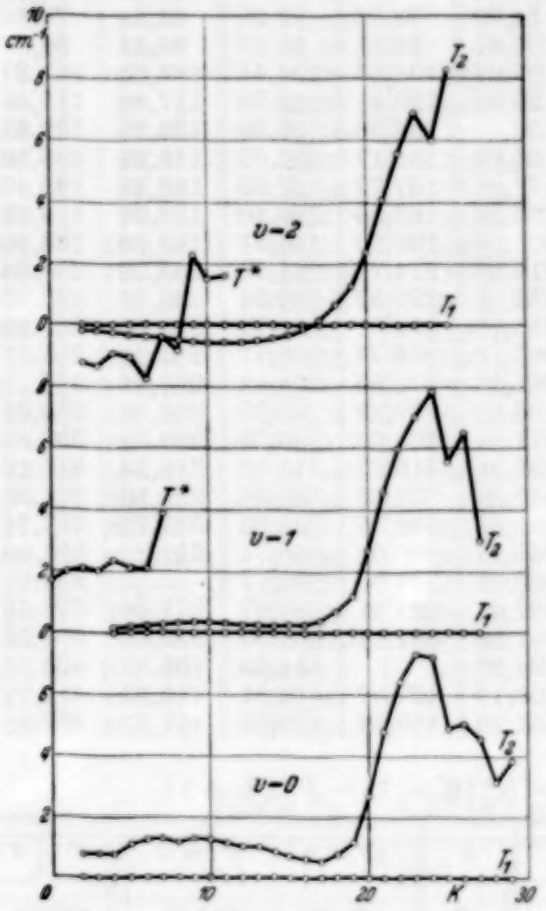


Fig. 1. Die Termaufspaltung in $D, {}^2\Sigma$.

Mit Hilfe der gewöhnlichen Termdarstellung in Σ-Zuständen

$$T(K) = B \cdot K(K+1) - D \cdot K^2(K+1)^2 + F \cdot K^3(K+1)^3 \cdots,$$

wo

$$T(K) = \frac{T_1(K) + T_2(K)}{2},$$

ist eine Berechnung der Konstanten B, D und F in den N- und D-Zuständen ausgeführt. Die Kombinationsdifferenzen der Tabelle 8 und 9 sind nach Birges graphischer Methode behandelt[1]). Die Konstanten B und D sind demgemäß aus den geraden Linien erhalten, welche die Kurve $\frac{\Delta_2 T(K)}{K + \frac{1}{2}} = 4B - 8D \cdot (K + {}^1/_2)^2 - \cdots$ bei den niedrigen K-Zahlen tangieren. Die in dieser Weise abgeleiteten B-Werte sind fast dieselben für die drei Niveaus D, $v = 0$, 1 und 2, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

[1]) E. Bengtsson und E. Olsson, ZS. f. Phys. **72**, 163, 1931.

Tabelle 10. Bandenkonstanten.

	B_v	$-D_v \cdot 10^4$	$F_v \cdot 10^6$	ω_0
$D, v = 0$	2,50	1,00	1,4	1083,0
1	2,49	1,18	1,9	
2	2,48	1,40	2,2	
$N, v = 0$	4,228	1,81		
1	4,132	1,84		1260,2
2	4,034	1,82		
3	3,935	1,82		

Im Normalzustand gilt Kratzers Beziehung $D_0 = \frac{4 B_0^3}{\omega_0^2}$ mit großer Genauigkeit, indem $\frac{4 B_0^3}{\omega_0^2} = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$ ist. Dagegen gilt diese Beziehung nicht für die D-Terme, wo $\frac{4 B_0^3}{\omega_0} = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$, während $D_0 = 1{,}00 \cdot 10^{-4}$ ist. Dies Verhalten deutet darauf hin, daß die oben angegebene Termdarstellung nicht für die Rotationsterme des D-Niveaus zutreffend ist. Man muß daher annehmen, daß sie von irgendeiner Wechselwirkung unbekannter Natur beeinflußt sind.

§ 3. Mit Ausnahme des Grundzustandes zeigen sämtliche Terme des CaH betreffend die Termaufspaltung $\Delta \nu_{1,2}(K)$ große Abweichungen von dem normalen Verlauf. Mulliken und Christy[1]) haben, gestützt auf die Theorie von Hill und van Vleck, eine Erläuterung dieses Verhaltens innerhalb der Niveaus $A, {}^2\Pi$ und $B, {}^2\Sigma^+$ gegeben. Unter der Voraussetzung, daß diese beiden Terme den Elektronenkonfigurationen $A \cdots 4s\sigma^2$, $4p\pi$, ${}^2\Pi$ und $B \cdots 4s\sigma^2$, $4p\sigma$, ${}^2\Sigma^+$ zugeschrieben werden können, wird eine Art Wechselwirkung erhalten, die von van Vleck „pure precession" genannt wird. Da der ${}^2\Sigma^+$-Term dicht oberhalb ${}^2\Pi$ liegt [$\nu(\Pi, \Sigma) = -1300\ \mathrm{cm}^{-1}$], können Mulliken und Christy die große negative Aufspaltung ($T_1 - T_2 < 0$) in $B, {}^2\Sigma^+$ erklären.

In Übereinstimmung mit den Termen $ns\sigma$, $np\sigma^2$, ${}^2\Sigma^+$ bei ZnH, CdH und HgH dürfte der D-Term des CaH mit $4s\sigma$, $4p\sigma^2$, ${}^2\Sigma^+$ bezeichnet werden. Alle diese ${}^2\Sigma^+$-Niveaus zeigen mehr oder weniger ausgeprägte Störungen der Termaufspaltung, welche nicht Gegenstand einer mehr detallierten theoretischen Behandlung gewesen sind. Was CaH betrifft, so liegt die Möglichkeit vor, anzunehmen, daß ein Term $4s\sigma$, $4p\sigma\pi$, ${}^2\Pi$ in Wechselwirkung mit dem D-Term stehen sollte. Dieser Term läßt sich möglicherweise mit dem Anfangsterm des in der vorhergehenden Arbeit[2])

[1]) R. S. Mulliken u. A. Christy, Phys Rev. **38**, 87, 1931.
[2]) B. Grundström, ZS. f. Phys. **69**, 235, 1931.

erwähnten Bandensystem bei λ 4900 identifizieren. In solchem Falle entspricht vermutlich dies Bandensystem einem Übergang E, $^2\Pi \rightarrow N$, $^2\Sigma^+$. Die Banden dieses Systems weisen P-, Q- und R-Zweige auf. Da die Intensität besonders klein ist, ist es vorläufig nicht möglich gewesen, eine Aufnahme mit genügend großer Dispersion zu erhalten. Die Q-Zweige sind außerdem sehr stark zusammengedrängt. Mit einer Dispersion von 2 Å/mm treten sie nur als Bandenkanten auf. Folgende Näherungswerte der Konstanten in E, $^2\Pi$ können angegeben werden: $r_0 = 2{,}0 \cdot 10^{-8}$ cm, $\nu_0 = 20400$ cm^{-1}, Dissoziationsenergie ~ 15000 cm^{-1}.

Nach diesen Berechnungen werden die Potentialkurven für D, $^2\Sigma^+$ und E, $^2\Pi$ einander in der Nähe der niedrigsten Kernschwingungsniveaus des D-Terms schneiden, was als Ursache der beobachteten Störungen in dem letztgenannten Term angegeben werden kann.

Die Termaufspaltung der A, $^2\Pi$- und B, $^2\Sigma^+$-Zustände des CaH ist durch Arbeiten von Hulthén[1]), Mulliken, Watson[2]) sowie Watson und Bender[3]) eingehend untersucht worden. Die Analyse des E-Terms soll später mitgeteilt werden.

Herrn Prof. Dr. E. Hulthén bin ich für viele wertvolle Ratschläge und für sein förderndes Interesse während der Arbeit großen Dank schuldig.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Februar 1932.

---

[1]) E. Hulthén, Phys. Rev. **29**, 27, 1927.
[2]) W. W. Watson, ebenda **34**, 1010, 1929.
[3]) Derselbe u. W. Bender, ebenda **35**, 1513, 1930.

Über die Verwendbarkeit von Hitzdrähten zu Messungen im Ultraschallgebiet.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **H. Müller** und **T. Kraefft** in Breslau.

(Eingegangen am 24. Februar 1932.)

Durch orientierende Messungen wurde geprüft, inwieweit Wollastondrähte geeignet sind, um als Empfänger in von Piezoquarzen erzeugten Schallfeldern verwendet zu werden.

Frühere im hiesigen Institut ausgeführte Arbeiten[1]) hatten die Messung von Temperatur- und Geschwindigkeitsamplituden mit Wollastondrähten in stehenden Wellen, deren Frequenzen im Hörbereich lagen, zum Gegenstand. Im Anschluß daran wurde nun die Anwendbarkeit dieser Methode auch im Ultraschallgebiet untersucht.

Die bisher gemachten Beobachtungen ergaben, daß Wollastondrähte auch bei so hohen Frequenzen zu Schallmessungen geeignet sind. Zunächst wurden relative Geschwindigkeitsmessungen in stehenden Luftwellen vorgenommen. Als Schallsender dienten Piezoquarze, deren benutzte Eigenfrequenzen bei ungefähr 10^5 Hertz lagen. Ihnen wurde eine glatte, starre, ebene Metallplatte als Reflektor gegenübergestellt, so daß sich zwischen Quarzstirnfläche und Platte stehende Wellen ausbildeten, in denen ein Wollastondraht meßbar verschoben werden konnte. Der durch die Geschwindigkeitsschwankungen bedingte, zeitlich konstante Kühleffekt wurde als Widerstandsänderung des vorgeheizten Drahtes in der üblichen Wheatstoneschen Brückenschaltung gemessen und der Widerstand in Abhängigkeit von der Drahtstellung aufgetragen. Die geschilderten Messungen stellen eine neue Methode zur Bestimmung der Schallwellenlänge und damit der benutzten Eigenfrequenz des Quarzes dar, die in bezug auf Genauigkeit der meist angewandten Methode von Pierce[2]) (Rückwirkung stehender Wellen auf den Sendequarz) gleichwertig ist.

Auch zu Messungen in fortschreitenden Wellen, wie zur Ausmessung der von Piezoquarzen erzeugten Schallfelder, erwiesen sich Wollastondrähte

---

[1]) J. Friese u. E. Waetzmann, ZS. f. Phys. **29**, 110, 1924; **34**, 131, 1925; G. Goldbaum u. E. Waetzmann, ebenda **54**, 179, 1929; H. Müller u. E. Waetzmann, ebenda **62**, 167, 1930.

[2]) G. W. Pierce, Proc. Amer. Acad. **60**, 271, 1925.

als brauchbar, da sie die für Empfänger wichtigen Vorzüge ausreichender Empfindlichkeit und geringer Ausdehnung in sich vereinigen.

Ferner soll noch die Intensität des von Piezoquarzen ausgehenden Schalles absolut bestimmt werden; sie ist groß im Vergleich zu der Intensität stehender Wellen, wie sie in den zitierten Arbeiten durch lautsprechende Telephone als Schallquelle erzeugt wurden.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. E. Waetzmann, sowie Herrn Dr. K. Schuster haben wir für mannigfache Ratschläge herzlich zu danken.

Breslau, Physikal. Institut d. Techn. Hochschule, 22. Februar 1932.

Über die Absorptionsbanden von Jod und von Tellur.

Von **E. Hirschlaff** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1932.)

Die Prädissoziation von Te_2 wird im Absorptionsspektrum gefunden. Im Gebiet um 8000 Å werden etwa 50 Kanten von J_2 in Absorption gefunden und eingeordnet.

Es werden die Banden von Jod und von Tellur in Absorption untersucht, und zwar ist bei Tellur der Gegenstand der Untersuchung das Unscharfwerden der Feinstruktur, die sogenannte „Prädissoziation", die man in Analogie zu ihrem Auftreten bei Schwefel hier vermuten konnte. Bei Jod ist die Absorption im photographisch noch erreichbaren Ultrarot (also bis etwa 1 μ) beobachtet worden, um entscheiden zu können, ob die verschiedenen Banden, die von mehreren Autoren gefunden wurden, zu dem System der sichtbaren Banden gehören, oder ob sie vielleicht einem neuen Elektronenübergang zuzuordnen sind.

Um die dazu notwendige große Dispersion zu erreichen, wurde ein Konkavgitter benutzt mit den Daten: Radius $r = 1{,}72$ m; Teilung 15000 Striche pro Zoll; geteilte Fläche $7 \cdot 6$ cm². Das Gitter wurde in der Paschen-Rungeschen Anordnung aufgestellt. Dabei ist vielleicht zu bemerken, daß Gitter-Kassettenbogen und Spalt auf einem großen Schiefertisch von 1,82 m Durchmesser aufgebaut wurden, wodurch gegenseitige Verschiebungen infolge Erschütterungen vermieden werden. Über den Tisch kann noch ein Vorhang in Form eines großen Lampenschirms gesenkt werden, der die Anordnung lichtdicht abschließt.

I. Die Prädissoziation von Tellur zeigt sich darin, daß die fünf letzten Banden bis zur Konvergenzstelle hin plötzlich diffus werden. Das Bandensystem geht ohne Abgrenzung in das nachfolgende Kontinuum der Dissoziation über.

Die Aufnahmen wurden gemacht in der zweiten Ordnung mit einer Dispersion von 4,44 Å pro Millimeter. Das Absorptionsgefäß war ein 40 cm langes, 5 cm weites Rohr aus Hartglas, auf dessen Enden planparallele Fenster aufgeschmolzen waren. Das Tellur wurde im Vakuum überdestilliert. Das Gefäß konnte in einem elektrischen Ofen erhitzt werden; es wurden Temperaturen von 480 bis 550° benutzt. Bei 480°, welcher Temperatur ein Druck von 0,4 mm entspricht, wurde zuerst Absorption beobachtet. Als Lichtquelle diente eine Kinolampe (6 Volt, 4,35 Amp.) mit stabförmiger

Wolframspirale. Die Belichtungszeiten variierten von $^1/_2$ bis 2 Stunden. Als Vergleichsspektrum diente Eisen.

Auf den Aufnahmen ist ein plötzliches Unscharfwerden der Banden bei $\lambda = 3895$ Å zu sehen; die von Rosen[1]) angegebenen fünf Banden, die noch weiter im Violett liegen, sind undeutlich und gehen in das Grenzkontinuum über. Änderungen der Aufnahmebedingungen, wie Erhöhung des Druckes, Verlängerung der Expositionszeit, Überlastung der Lampe, lassen das Aussehen der Aufnahmen völlig ungeändert. Da die Lampe in diesem Gebiet schon einen merklichen Abfall der Intensität aufweist, wird zum Vergleich das Kontinuum der Lampe photographiert. Es werden dann zwei Aufnahmen photometriert, die unter sonst gleichen Bedingungen gemacht wurden und von denen die eine das Bandenspektrum, die andere das Kontinuum wiedergibt. Auf diese Weise kann der Intensitätsabfall der Lampe eliminiert werden. Die Photometerkurve (Fig. 1) zeigt deutlich eine plötzliche und grundsätzliche Änderung der Struktur der Banden.

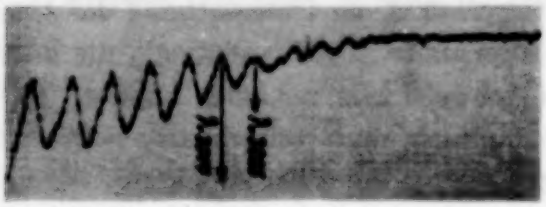


Fig. 1. Photometerkurve.

Die Banden entsprechen Übergängen vom niedrigsten Kernschwingungsniveau des Grundzustands zu den höchsten des angeregten Zustandes. Sie nehmen (s. auch Rosen) zur Konvergenzstelle hin an Intensität merklich ab.

$v'' = 0$	$v' = 18$	19	20	21	22	23	24	25
ν	25 302	25 427	25 545	25 669	25 789	25 899	26 001	26 092
λ	3 951	3 932	3 914	3 895	3 876	3 860	3 845	3 831

Eine weitere Stelle der Prädissoziation konnte nicht gefunden werden. Im gesamten Bandensystem, das sich bei diesen niedrigen Temperaturen nur bis etwa 5000 Å erstreckt, tritt kein weiteres Diffuswerden der Feinstruktur auf, wenigstens läßt es sich nicht mit Sicherheit feststellen. Denn durch das Auftreten von neuen Serien $v'' = \text{const}$ liegen die Kanten sehr eng zusammen, so daß die Banden sich stark überlappen. Daß die durch Erhöhung der Temperatur neu auftretenden Banden im Gelben und Roten

[1]) B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.

etwa Prädissoziation zeigen können, ist wegen ihres Aussehens[1]) in diesem Gebiet nicht anzunehmen. Auch würde eine Erhöhung der Temperatur von vornherein ein Diffuswerden der Banden begünstigen und ein sicheres Erkennen verhindern. Die Bandenkanten sind nicht sehr ausgesprochen, sie sind breit und zeigen deutliche Aufspaltung in mehrere Köpfe, wie es auch dem vermutlichen Elektronenübergang entspricht. In Fluoreszenz[1]) fehlen die hier als diffus bezeichneten Banden vollständig, was mit der Deutung als Prädissoziation übereinstimmt.

Die Theorie der „Prädissoziation" genannten Erscheinung ist von vielen Autoren[2]) gegeben worden. Experimentell wurde die Erscheinung gefunden an den Dämpfen einiger organischer Verbindungen[3]) und neuerdings auch an einigen Hydridbanden[4]) und bei NO_2[5]). In den Spektren der Moleküle, die aus gleichen Atomen bestehen, ist Prädissoziation zuerst nur in der sechsten Gruppe des periodischen Systems gefunden worden[6]). Die Atome in dieser Gruppe haben ja wohl alle die gleichen Terme, da sie gleiche Valenzelektronen haben; sie sind immer nur um eine abgeschlossene Schale voneinander getrennt. Ebenso werden auch die Moleküle in ihren Termen übereinstimmen, falls man die Kopplungen als gleich voraussetzt. Das Sauerstoffmolekül — das leichteste in dieser Gruppe — ist am genauesten bekannt, man wird aus seiner Konfiguration auf die der anderen schließen dürfen. Das Bandensystem (Schumann-Runge-Banden) entsteht bei O_2, wie übrigens auch bei S_2 durch einen Elektronensprung $^3\Sigma - {}^3\Sigma$; man kann also für die übrigbleibenden Moleküle in dieser Reihe mit großer Wahrscheinlichkeit dasselbe annehmen. Der Grundzustand des O_2-Moleküls dissoziiert in zwei ^3P-Atome, der angeregte in ein ^3P- und ein ^1D-Atom. Der Abstand zwischen dem ^3P- und ^1D-Term ist für Sauerstoff[7]) 1,95 Volt, für Schwefel, Selen, Tellur 1,6, 1,2, 1,3 Volt[8]). Da nun zwischen ^3P und ^1D energetisch kein weiterer Term existiert, so muß man mit Christy-Naudé[9]) annehmen, daß auch die die Prädissoziation verursachende Störungskurve

---

[1]) B. Rosen, l. c.
[2]) G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 1931.
[3]) V. Henri, Structure des molécules, Paris. ZS. f. Phys. **49**, 744, 1928.
[4]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **50**, 319, 1928; B. Grundström, ebenda **69**, 235, 1931.
[5]) R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 108, 1930.
[6]) B. Rosen, ZS. f. Phys. **52**, 16, 1929; A. Christy u. S. M. Naudé, Phys. Rev. **37**, 903, 1931.
[7]) R. Frerichs, Phys. Rev. **36**, 398, 1930.
[8]) J. C. McLennan, Nature **124**, 874, 1929.
[9]) A. Christy u. S. M. Naudé, Phys. Rev. **37**, 903, 1931.

in zwei ^3P-Atome dissoziiert. Die Kenntnis der Elektronenkonfiguration und der Dissoziationsprodukte erlaubt, die möglichen Terme für die Moleküle nach den Regeln von Wigner-Witmer und Kronig vorherzusagen. Es sind[1]), wenn beide Atome also im normalen Zustand sich befinden: $^1\Delta_g$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_g^-$, $^1\Sigma_u^-$, $^3\Delta_u$, $^3\Pi_u$, $^3\Pi_g$, ... Darunter muß auch dann der die Prädissoziation bewirkende Zustand sein. Nach den Regeln von Kronig[2]) ist die Bedingung für strahlungslose Übergänge: $\Delta\Lambda = \pm 1{,}0$, $\Delta S = 0$, $\Delta J = 0$. Daraus ersieht man, daß nur der $^3\Pi_u$-Zustand die Prädissoziation verursachen kann.

Es ist nun auch verständlich, warum bei den Molekülen in der sechsten Gruppe Prädissoziation beobachtet wird; denn diese Überlegungen, wie sie von Christy-Naudé zuerst angestellt wurden, müssen ja für alle Moleküle der gleichen Gruppe in gleicher Weise gelten.

Wenn man sich die Potentialkurven für die beteiligten Elektronenzustände zeichnet und die Stelle der Prädissoziation aus dem Spektrum kennt, so kann man daraus den Schnittpunkt der Störungskurve mit der Potentialkurve des oberen Elektronenterms bestimmen. Nach der Formel von Morse[3]) kann man die Potentialkurven zeichnen, wenn man die Konstanten aus den Bandenspektren kennt. Allerdings ist zur Festlegung der Kurven des normalen und des angeregten Zustandes auch die Kenntnis der Kernabstände nötig. Diese Abstände erhält man nur aus der Feinstrukturanalyse; wo die jedoch nicht durchgeführt ist, kann man sie mit Hilfe einer anderen, ebenfalls von Morse[3]) angegebenen Formel abschätzen.

Die Potentialkurven (Fig. 2 bis 5) werden dargestellt durch:

$$E = D \cdot e^{-2a(r-r_0)} - 2D \cdot e^{-a(r-r_0)}.$$

Hierbei bedeutet: $D = \dfrac{\omega_0^2}{4\omega_0 x}$ die Dissoziationsenergie des betreffenden Zustandes; $a = \sqrt{M\omega_0 x}$ eine Konstante; $M = \dfrac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$ die reduzierte Masse des Moleküls in Vielfachen von O = 16.

Die Kernabstände erhält man aus:

$$\omega_0 \cdot r_0^3 = 3000\,[\text{Å/cm}].$$

---

[1]) A. Christy u. S. M. Naudé, l. c.

[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928. Bandspectra, Cambridge 1930.

[3]) P. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929; E. U. Condon u. P. Morse, Quantum Mechanics. New York 1930.

Diese Abschätzung ist recht zufriedenstellend, wie man aus dem Vergleich mit den aus der Feinstruktur ermittelten Kernabständen sieht. Schließlich lauten die Bandenformeln für die Moleküle der sechsten Gruppe[1]):

$$O_2 \ldots \quad \nu = 49359{,}3 + (708\,v' - 13\,v'^2) - (1565{,}37\,v'' - 11{,}37\,v''^2)$$
$$S_2 \ldots \quad \nu = 32140 + (424{,}4\,v' - 2{,}7\,v'^2) - (724{,}5\,v'' - 2{,}91\,v''^2)$$
$$Se_2 \ldots \quad \nu = 27307 + (247{,}2\,v' - 2{,}3\,v'^2) - (397{,}5\,v'' - 1{,}32\,v''^2)$$
$$Te_2 \ldots \quad \nu = 22671 + (163\,v' - 1\,v'^2) - (250{,}4\,v'' - 0{,}53\,v''^2)$$

Je nachdem, ob die Prädissoziation schnell oder allmählich einsetzt, muß nun die Abstoßungskurve steil oder flach die Potentialkurve des oberen Zustandes schneiden[2]) Bei Schwefel[3]) gibt es zwei Stellen der Verwaschenheit, bei $\lambda = 2792$ und $\lambda = 2615$ Å; im letzten Falle sind die

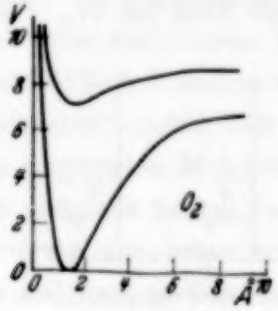


Fig. 2.

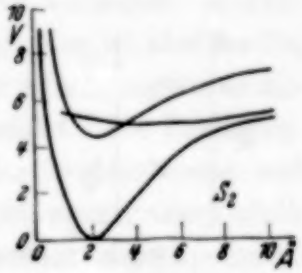


Fig. 3.

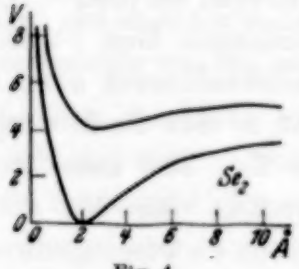


Fig. 4.

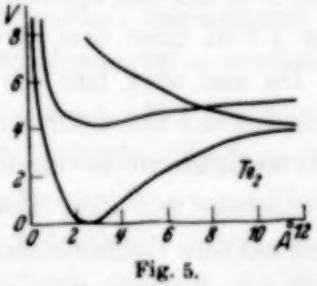


Fig. 5.

Die Potentialkurven der Moleküle.

Banden über ein größeres Gebiet hin diffus. Dies entspricht dem zweiten Schnittpunkt $v' = 11$, wo die Abstoßungskurve flacher verläuft.

Bei Tellur setzt die Prädissoziation sehr schnell bei $v' = 20$ ein. Da der Schnittpunkt ziemlich viel höher liegt als der flach verlaufende Teil der Potentialkurve des unerrregten Moleküls, der die Energie der Dissoziationsarbeit angibt, so muß die Abstoßungskurve steil verlaufen, um das plötzliche Einsetzen der Verwaschenheit zu erklären.

---

[1]) B. Rosen, l. c.
[2]) L. A. Turner, ZS. f. Phys. **68**, 178, 1931.
[3]) A. Christy u. S. M. Naudé, l. c.

Die Kernabstände der Moleküle.
(Die Zahlen sind in Vielfachen von 10^{-8} cm angegeben.)

	Berechnet		Experimentell	
	r_0''	r_0'	r_0''	r_0'
O_2	1,2421	1,6182	1,20	1,61 [1])
S_2	1,6054	1,9192	1,603	1,814 [2])
Se_2	1,9615	2,2981		
Te_2	2,2881	2,6401		

Man kann sich auch verständlich machen, warum wahrscheinlich bei Tellur nur eine Stelle der Prädissoziation auftritt. Mit wachsendem Atomgewicht wird die Entfernung der Elektronenterme immer kleiner und die obere Potentialkurve etwas flacher. Entsprechend rückt ja auch die Lage der Banden aus dem Ultraviolett bei O_2 nach Blau bei Te_2 (Fig. 6). Nun

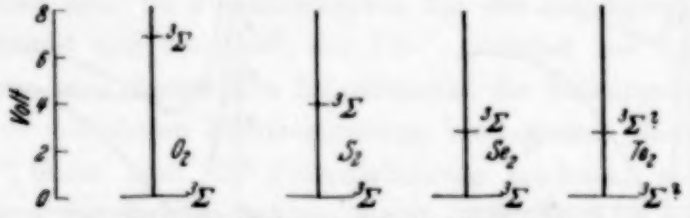


Fig. 6. Die Elektronenkerne (schematisch).

sieht man aber aus den Kurven, daß bei Schwefel der (zweite) Schnittpunkt ungefähr 5 Volt über dem Grundniveauminimum liegt, ebenso auch bei Tellur. Da nun aber hier die Elektronentermdifferenz um 1,1 Volt sich gegenüber der des Schwefels verringert hat, so muß die Störungskurve die obere Potentialkurve in ihrem flacheren Teil, also näher der Bandenkonvergenzstelle und dem Kontinuum, treffen. Nun hat die Potentialkurve nur ein sehr flaches Minimum, also kann die Störungskurve die obere Potentialkurve höchstens in dem senkrechten Ast weit über der Dissoziationsenergie D' treffen. Das hätte aber keine Bedeutung mehr, weil die Stelle in das Kontinuum fällt und deshalb unmerklich wird.

Warum bei Sauerstoff keine Prädissoziation beobachtet worden ist, ist nicht recht ersichtlich. Vielleicht liegt die Störungskurve zwischen den beiden Potentialkurven wegen des großen Abstandes der beiden Elektronenterme und schneidet so die obere überhaupt nicht. Bei Selen müßte auch eine Prädissoziation auftreten, wahrscheinlich auch sehr nahe an der Konvergenzstelle.

---

[1]) R. Ruedy, Bandenspektren. Braunschweig 1930.
[2]) A. Christy u. S. M. Naudé, l. c.

In einer soeben erschienenen Arbeit[1]) versucht Heil die Überführung und Auslöschung von Resonanzspektren durch Fremdgaszusatz zu erklären. Er nimmt Konkurrenz zwischen auslöschenden und überführenden Stößen an und stellt die Regel auf, daß Moleküle, die eine Anregungsenergie größer als die Dissoziationsarbeit haben, durch Edelgas leicht ausgelöscht werden, während Moleküle mit kleinerer Anregungsenergie besser überführt werden. Für den Fall des Schwefels, wo die die Prädissoziation verursachende Abstoßungskurve ziemlich weit oben die Potentialkurve des angeregten Zustandes schneidet, stimmt diese Erklärung ausgezeichnet mit der Tatsache der Überführbarkeit der Resonanzserien überein. Für Se_2 nimmt Heil an, daß die Abstoßungskurve die Potentialkurve des angeregten Moleküls nicht mehr trifft, aber immerhin noch nahe an ihr vorbeigeht; demnach ist hauptsächlich Auslöschung zu erwarten. Bei Te_2 soll die Abstoßungskurve weit von der oberen Potentialkurve verlaufen, so daß die auslöschenden Stöße bei weitem vorherrschen. Nun ist aber bei Te_2 Prädissoziation gefunden worden, daß demnach die Abstoßungskurve die Potentialkurve des angeregten Moleküls doch schneidet. Die Erklärung von Heil ließe sich also nur halten, wenn man das Vorhandensein mehrerer Abstoßungskurven annehmen wollte. Das ist zwar immer möglich, schafft aber eine unliebsame Willkür bei der Deutung der experimentellen Tatsachen. Dagegen ist die Extrapolation von S_2 und Te_2 auf O_2 im Heilschen Sinne möglich und auch hier so angenommen worden. Zur weiteren Klärung ist die Untersuchung von Se_2 bereits in Angriff genommen worden.

Aus der Lage der Stelle, an der die Verwaschenheit der Banden auftritt, läßt sich auch die Dissoziationsarbeit[2]) ermitteln, allerdings nur dann, wenn die die Prädissoziation verursachende Kurve keine reine Abstoßungskurve ist. Das ist aber hier der Fall. Der Schnitt der Störungskurve mit der Potentialkurve des oberen Zustandes liegt oberhalb des flach verlaufenden Teiles der unteren Potentialkurve. Man würde also hier einen zu großen Wert der Dissoziationsarbeit erhalten. Die Dissoziationswärme läßt sich aber genau berechnen, wenn man von dem Energiewert der Konvergenzstelle, die dem Zerfall in ein normales und ein angeregtes Atom entspricht, die Energie des angeregten Atoms abzieht. Die aus den bekannten Daten berechenbaren Dissoziationsarbeiten für Se_2 und Te_2 finden sich schon bei Heil[3]) gegeben.

---

[1]) O. Heil, ZS. f. Phys. **74**, 18, 1932.
[2]) G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 189, 1931.
[3]) O. Heil, l. c.

II. Das Absorptionsspektrum des J_2 im nahen Ultrarot. Das Absorptionsspektrum der sichtbaren Jodbanden ist von Mecke[1]) bis ungefähr 7100 Å verfolgt worden. Dann hat Nakamura[2]) in der Gegend von 7000 bis 8000 Å Bandensysteme gefunden: das eine, bei niedriger Temperatur, konnte von ihm nicht in Meckes Formel eingeordnet werden, und er stellte dafür eine neue Formel auf. Das andere System, bei höheren Temperaturen, wurde in die Formel für die sichtbaren Banden eingeordnet. Schließlich haben Pringsheim und Rosen[3]) im gleichen Spektralgebiet bei hoher Temperatur einige Kanten gefunden, deren eigenartige Intensitätsverteilung ihnen auffiel. Die vorliegende Untersuchung soll dies alles klären.

Die Aufnahmen wurden in der ersten Ordnung des Gitters gemacht mit einer Dispersion von 8,88 Å pro Millimeter. Belichtet wurde mit einer Kinolampe (Osram; 6 Volt, 4,35 Amp.). Das Absorptionsgefäß war eine Quarzkugel von 7 cm Durchmesser mit einem seitlichen Ansatzrohr, so daß Druck und Temperatur gesondert variiert werden konnten. Als Vergleichsspektrum diente ein Eisenbogen. Da nun die Eisenlinien im Gebiet von 7000 bis 8000 Å schon sehr schwach sind, wurde das Filter (schwache Lösung von Kaliumchromat), das sonst zur Trennung der Ordnungen diente, herausgenommen und der Eisenbogen in der zweiten Ordnung als Normale photographiert, also für das Gebiet von 7000 bis 8000 Å die Eisenlinien von 3500 bis 4000 Å. Die Platten wurden fertig sensibilisiert (mit einem Maximum bei 8100 Å) von Agfa bezogen. Vor Gebrauch wurden sie mit Ammoniak (7%ige Lösung, 1 Minute) übersensibilisiert. Die Belichtungszeiten variierten von $^3/_4$ bis 6 Stunden. Es wurde noch eine zweite Übersensibilisierungsmethode verwendet, die von Schmischek[4]) angegeben worden ist und die eine erhebliche Verkürzung der Expositionszeit gestattete. Die Belichtungszeiten variierten von 15 Minuten bis 1 Stunde. Weiter in das Ultrarot vorzudringen, gelingt auch mit dieser Methode nicht; das liegt aber an den Platten, die ein starkes Maximum der Empfindlichkeit bei 8100 Å haben, das dann scharf abbricht, so daß die Platten bei 8600 Å schon fast keine Empfindlichkeit haben; darüber hinaus ergab auch 45stündige Belichtung keine Schwärzung der Platten. Es wurden bei verschiedenen Temperaturen und Drucken etwa 50 Bandenkanten im Gebiet von 7000 bis 8000 Å gemessen. Einige der kürzesten von ihnen konnten mit den längsten der Meckeschen sichtbaren Banden identifiziert

---

[1]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.
[2]) G. Nakamura, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. (A) **9**, 315, 1925.
[3]) P. Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 1, 1928.
[4]) A. Schmischek, Veröffentl. d. Luftfahrtsch. Adlershof 1931.

werden; mehrere der von Nakamura gefundenen waren ebenfalls vorhanden, ebenso die Kanten von Pringsheim und Rosen. Alle Kanten lassen sich in die von Mecke gegebene, von Loomis revidierte Formel einordnen.

Nakamura hatte bei niedrigen Temperaturen (die genaue Zahl ist nicht angegeben) und bei Drucken von 1 bis 20 mm ein Bandensystem gefunden, das er nicht in die Meckesche Formel einordnen konnte. Nun ist aber bei diesen Temperaturen und der verwendeten Schichtdicke, die nicht kleiner war als die Nakamuras, überhaupt keine Absorption in diesem Teil des Spektrums zu beobachten. Auch Pringsheim und Rosen[1]) konnten, entgegen den Angaben Nakamuras, keine Absorption feststellen. Wie es also gelungen ist, diese Banden aufzunehmen, erscheint unverständlich; allerdings lassen sie sich trotzdem einordnen. Erst bei ungefähr 500° und bei Drucken über 100 mm tritt eine merkliche Absorption im Bereich von 7000 Å auf, die mit wachsender Temperatur sich immer mehr in das langwellige Gebiet zieht bis zu der höchsten verwendeten Temperatur von 800°. Dieses Verhalten zeigt auch gerade die Zusammengehörigkeit aller auftretenden Banden. Bei höheren Temperaturen treten einige der Kanten auf, die von Nakamura in sein neues System eingeordnet wurden. Man kann also auch das von Nakamura als selbständig angesehene System durch die bekannte Kantenformel beschreiben. Auch die neu gefundenen Banden, soweit sie nicht überhaupt schon mit den bereits gefundenen übereinstimmten, lassen sich ohne weiteres dem System der sichtbaren Banden zuordnen.

Die Genauigkeit der Ausmessung beträgt $\pm$ 1 Å für die kurzwelligeren, bis $\pm$ 3 Å für die langwelligeren Banden. Die Kanten sind, besonders im langwelligen Gebiet um 8000 Å, sehr schwach und diffus. Die Feinstruktur konnte nicht untersucht werden, weil bei der benutzten Schichtdicke schon ein zu hoher Druck nötig war, um Absorption zu erhalten. Die Möglichkeit der Einordnung sämtlicher Banden zeigt, daß kein neuer Elektronensprung im Ultrarot auftritt, sondern daß alle Kanten dem bekannten sichtbaren System angehören.

Kürzlich hat Brown[2]) zwischen 8300 und 9300 Å unter anderen Bedingungen Banden gefunden, die einem neuen System zugeordnet wurden. Diese Banden haben mit den hier untersuchten nichts zu tun, insbesondere auch nicht mit den von Pringsheim und Rosen und von Nakamura gefundenen Kanten, was von Brown ausdrücklich hervorgehoben wird.

[1]) P. Pringsheim u. B. Rosen, l. c.
[2]) W. G. Brown, Phys. Rev. **37**, 1007, 1931; ebenda **38**, 1187, 1931.

In der nachfolgenden Tabelle sind die gefundenen Kanten zusammengestellt.

Wellenzahlen der neu gemessenen Kanten.

v''	v'		v''	v'		v''	v'		v''	v'	
6	2	14 581	9	1	13 846	12	1	13 251	16	4	12 837 [3]
	4	14 821 [1]		2	13 970		2	13 374 [2]	17	0	12 141
7	1	14 273		3	14 096		3	13 491		1	12 271 [3]
	3	14 495 [1]		4	14 220 [1]	13	1	13 063	18	0	11 935
	4	14 607 [1]		10	14 916		2	13 176 [2]		1	12 088 [3]
	5	14 727 [1]	10	1	13 657	14	1	12 849 [2]		3	12 292
	6	14 854		2	13 760		2	12 976	19	2	12 011
8	2	14 174		3	13 894		4	12 217 [3]	20	0	11 550
	3	14 306 [1]		4	14 021	15	1	12 662		3	11 911 [3]
	4	14 419 [1]	11	1	13 437		4	13 032 [2][3]	21	3	11 737 [3]
	5	14 530 [1]		2	13 573	16	1	12 461 [3]	22	6	11 901
	6	14 656		3	13 696		3	12 639 [3]	23	7	11 833
	9	15 010									

Zusammenfassung. Es werden die Bandenspektra von Jod und von Tellur in Absorption untersucht. Bei Tellur wird eine Verwaschenheit der Feinstruktur, die sogenannte „Prädissoziation", gefunden. Daraus lassen sich Schlüsse ziehen über den Verlauf der Potentialkurven des Moleküls.

Zwischen 7000 und etwa 9000 Å wird die Absorption von J_2 untersucht, um feststellen zu können, ob die dort auftretenden Banden in das System der sichtbaren Banden gehören, was zweifelhaft war. Es lassen sich bei den hier verwendeten Versuchsbedingungen etwa 50 Kanten messen, die alle in das bekannte System eingeordnet werden.

Herrn Prof. P. Pringsheim möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse bei ihrer Ausführung meinen herzlichen Dank aussprechen.

[1]) Auch bei R. Mecke, l. c.
[2]) Auch bei Pringsheim-Rosen, l. c.
[3]) Auch bei Nakamura, l. c.

Die Resonanzspektra des Joddampfes bei hohen Temperaturen.

Von **E. Hirschlaff** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Februar 1932.)

Das von Hg 2537 Å bei 600° angeregte Resonanzspektrum von J_2 wird ausgemessen und eingeordnet. Die McLennan-Banden verändern sich bei hoher Temperatur sehr stark. Auch in der Oberflächenfluoreszenz treten die von der grünen und von den gelben Hg-Linien angeregten Resonanzserien auf.

Im Gebiet von 2400 bis 4800 Å treten bei ungefähr 600° durch Anregung der Quecksilberlampe ein Resonanzspektrum bei 2537 Å auf und die McLennanschen Banden, deren Aussehen durch den Einfluß der Temperatur sehr stark verändert wird. Die Aufnahmen sind von Herrn Wychodil im Jahre 1928 gemacht worden; über das Resonanzspektrum sind kurze Notizen[1]) bereits erschienen. Die nachfolgenden Ergebnisse sind aus der genauen Ausmessung der von Wychodil hergestellten Aufnahmen erhalten worden.

Bei Zimmertemperatur und -druck gibt die Anregung des Joddampfes mit einer gekühlten Quecksilberlampe außer den sichtbaren Resonanzspektren die bekannten McLennan-Banden[2]). Erhöht man die Temperatur auf ungefähr 600° bei gleichbleibender Dichte, so wird das Spektrum sehr stark verändert. Die Hg-Linie 2537 regt ein äußerst kräftiges Resonanzspektrum an, das bis vielleicht 2750 Å zu verfolgen ist, wo es sich in ein sehr linienreiches Spektrum verliert. Das sind die McLennan-Banden, die durch den Einfluß der Temperatur in eine Unzahl von schwachen Linien und schmalen Banden aufgelöst werden.

I. In dem durch die Hg-Resonanzlinie angeregten Spektrum lassen sich auf den vorliegenden Platten 15 antistokessche und etwa 20 stokessche Glieder nachweisen. Pringsheim und Rosen[3]) haben bei dieser Temperatur ein Absorptionsspektrum von 2087 bis 2763 Å aufgefunden, dessen Kanten in folgende Formel eingeordnet wurden: $\nu = 41900 + 70\,v' - 90\,v''$. Das Resonanzspektrum läßt sich durch die gleiche Formel wiedergeben. Man erkennt daraus, warum so viele antistokessche Glieder auftreten; die Hg-Resonanzlinie liegt fast am Ende des Bandenzuges, und nur ihrer außerordentlichen Intensität ist es wohl zuzuschreiben, daß überhaupt ein Resonanzspektrum zustande kommt. Das Resonanzspektrum geht

[1]) P. Pringsheim, Die Naturwissensch. **16**, 131, 1928; ebenda **16**, 315, 1928.
[2]) J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. London (A) **88**, 289, 1913; (A) **91**, 23, 1914.
[3]) P. Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 1, 1928.

vom oberen Zustand $v' = 21$ aus. Besonders auffallend ist, daß gegenüber dem Absorptionsspektrum jede zweite Linie ausfällt. In der Nähe der anregenden Linie sind die Linien deutlich in Dubletts zu trennen, die eine eigentümliche Intensitätsverteilung haben. Bei den antistokesschen Gliedern ist nämlich die langwellige, bei den stokesschen die kurzwellige Komponente von sehr viel stärkerer Intensität. Oft sind übrigens um die Dubletts noch mehr schwache Begleitlinien zu sehen.

Tabelle 1. Resonanzserie in J_2 *bei* 600°, *angeregt durch* Hg 2537 Å ($v' = 21$).

Nr.	v''	λ ber.	λ gef.	ν gef.
— 15	15	2374,0	2373	42 127
— 14	17	84,3	83	41 951
— 13	19	94,5	96	41 723
— 12	21	2405,6	2408	41 515
— 11	23	15,3	14	41 412
— 10	25	25,8	24,5	41 233
— 9	27	36,5	36,0	41 038
— 8	29	47,2	47	40 853
— 7	31	58,0	57	40 687
— 6	33	69,0	68	40 506
— 5	35	80,0	79	40 326
— 4	37	91,1	90,5	40 140
— 3	39	2502,4	2501,5	39 963
			02,7	44
— 2	41	13,7	12,6	39 787
			13,6	71
— 1	43	25,1	24,5	39 599
			25,5	84
0	45	2536,7	—	39 409
+ 1	47	48,3	48,5	39 227
			49,7	08
2	49	60,0	60,0	39 050
			61,2	32
3	51	71,9	71,5	38 876
			72,6	59
4	53	83,9	83,6	38 694
			84,4	82
5	55	95,9	96	38 509
6	57	2608,2	2608	38 332
7	59	20,4	20	38 156
8	61	32,9	33	37 968
9	63	46,8	45	37 795
10	65	58,0	fehlt wegen Hg	—
11	67	70,8	70	37 442
12	69	83,7	83,0	37 260
13	71	95,9	94,5	37 100
14	73	2708,2	?	
15	75	20,4	?	
16	77	32,9	?	
17	79	46,8	47?	36 405
18	81	58,0	58?	36 247
19	83	70,8	74??	36 064
20	85	83,7	85?	35 908

Außer diesen Resonanzlinien und den schon erwähnten Begleitlinien der Dubletts treten noch besonders in der Nähe der erregenden Linie und am Ende des Spektrums schwache Linien auf, die in der Mitte zwischen den Gliedern der Resonanzserie in ziemlich unregelmäßigem Abstand liegen.

Der durchschnittliche Fehler bei der Ausmessung wird ± 1 Å für die Glieder der Resonanzserie nicht überschreiten.

Der Dublettabstand ist im Mittel $\Delta \nu = 18\ \mathrm{cm}^{-1}$. Nun ist

$$\Delta \nu = \frac{y \cdot h}{2 \pi^2 m r^2} = 4 J \cdot B$$

(J = Rotationsquantenzahl). Aus der Größe des Kernschwingungsquants des unteren Zustandes kann man nach einer Formel von Morse[1]) den Abstand r_0 und damit das Trägheitsmoment abschätzen. Es wird hier:

$r_0 = 3{,}2$ Å; $B = \dfrac{h}{8 \pi^2 m r^2} = 0{,}042$; Trägheitsmoment $= 6{,}5 \cdot 10^{-33}$ g cm^2.

Das gibt $J = 94$, wo J die Rotationsquantenzahl des erregten Zustandes ist, der dem Dublett entspricht.

Den völligen Ausfall jeder zweiten Linie im Resonanzspektrum könnte man auf verschiedene Weisen zu deuten versuchen, jedoch erscheint keine befriedigend. Dymond[2]) hat bei Anregung mit verschiedenen Linien, besonders mit Cd 5086 Å, im sichtbaren Bandenspektrum des Jods ein Resonanzspektrum mit wechselnden Intensitäten anzuregen vermocht. Eine Erklärung dieser Erscheinungen ist noch nicht bekannt.

Die merkwürdige Intensitätsverteilung in den Dubletts, daß also für antistokessche Glieder der Übergang J' nach $J + 1$, für stokessche der Übergang J' nach $J - 1$ wahrscheinlicher ist, könnte vermuten lassen, daß es sich hier vielleicht überhaupt nicht um echte Dubletts handelt, sondern um eine zufällige gegenseitige Verschiebung von zwei Serien mit verschiedener Intensitätsverteilung, die gerade solche Dubletts vortäuschen könnte. Sie müßten dann von den Rändern der Quecksilberlinie angeregt sein und von einem Rotationszustand ausgehen, der einige Quantenzahlen höher oder niedriger liegt als der, der von der Mitte der Linie angeregt wird. Trotzdem spricht das Aussehen mehr für echte Dubletts, da gewöhnlich außer den beiden Linien noch sehr schwache Begleitlinien vorhanden sind, die ihrerseits wohl von den Rändern der Hg-Linie angeregt werden. (Diese Begleitlinien sind zu schwach, um bei dem Fehler der Ausmessung noch brauchbare Resultate zu geben.) Im Resonanzspektrum des Schwefel-

[1]) P. Morse, l. c.
[2]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.

dampfes ist von P. Swings[1]) eine sich ähnlich äußernde Druckabhängigkeit der Dublettkomponenten gefunden worden. Vielleicht spielt das auch hier eine Rolle.

Der Abstand der einzelnen Glieder der Serie ist ziemlich regelmäßig und läßt keinen Gang erkennen; eigentlich müßte er ja nach längeren Wellen hin abnehmen, was nicht der Fall ist. Das Molekül scheint in den höher angeregten Zuständen sehr harmonisch gebunden zu sein, was auch aus den anderen ultravioletten Spektren des Jods hervorgeht. Der Zusatz von Helium bringt keine neuen Linien hervor, er hat nur eine leichte Intensitätsverschiebung zur Folge, und zwar so, daß vorher schwache Linien stärker werden, während vorher starke Linien nicht merklich geändert werden.

Im Ultraviolett sind bei J_2 mehrere Bandensysteme bekannt. Oldenberg[2]) konnte mit der Zinnlinie 1900 Å ein Resonanzspektrum anregen, das Kimura und Miyanishi[3]) in Absorption fanden. Es läßt sich in die Formel einordnen: $\nu = 52800 + 78\,v' - v'^2 - 210\,v''$. Die Konvergenzstelle würde (extrapoliert) bei $D' + \nu_e = 1{,}9 + 6{,}5$ Volt $= 8{,}4$ Volt liegen (s. unten). Außerdem konnte Oldenberg zeigen, daß auch die Linien Hg 1849, Hg 1943, Bi 1903, Al 1854, Al 1862 Resonanzspektra anregen. Bemerkenswert ist bei allen der regelmäßige Intensitätswechsel in den Linien. Alle diese Resonanzspektra gehen nach etwa 30 klaren Linien in dem linienreichen Mc Lennan-Spektrum unter. Der Endterm dieses Systems ist das Grundniveau der sichtbaren Banden mit der Kernschwingungsfrequenz $\nu = 216\ \mathrm{m}^{-1}$, während der obere Term mit der Kernfrequenz $78\ \mathrm{cm}^{-1}$ wohl mit dem oberen Zustand des hier besprochenen Systems zusammenfällt[4]). Dieses Oldenbergsche Resonanzspektrum wird durch Zusetzen von Edelgasen stark geschwächt, was mit dem Verhalten des von der Quecksilberlinie 2537 Å angeregten Spektrums in gewissem Gegensatz[5]) steht, falls sie beide wirklich vom gleichen oberen Term ausgehen. Wahrscheinlich werden sie verschiedene Komponenten eines Multiplettniveaus zum Ausgang haben, was mit der Differenz in den Kernschwingungsfrequenzen zusammenpassen könnte.

II. Die diffusen ultravioletten Fluoreszenzbanden des Jodmoleküls. Bei Zimmertemperatur und -druck werden im Gebiet von λ 2100 bis 4600 Å

[1]) P. Swings, C. R. **190**, 965, 1930; ZS. f. Phys. **61**, 681, 1930.
[2]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923.
[3]) K. Kimura u. M. Miyanishi, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **10**, 33, 1929.
[4]) P. Pringsheim u. B. Rosen, l. c.
[5]) R. Rompe, ZS. f. Phys. **65**, 404, 1930.

vom Quecksilberbogen Banden angeregt, wie sie schon Mc Lenann[1]) beschrieben hat. Diese Banden sind vollkommen unregelmäßig angeordnet, oft schwach und durchweg breit und diffus.

Bei Erhöhung der Temperatur auf ungefähr 600° bei gleichbleibender Dichte wird das Mc Lennan-Spektrum grundlegend verändert. Die Banden werden stark aufgespalten, charakteristische Gruppen fallen fort und neue treten auf. In der Nähe der Quecksilberlinie 2700 geht das Resonanzspektrum, das durch Hg 2537 erregt wird, in dieses Spektrum über. Wie die Mc Lenann-Banden im kurzwelligen Teil bis[2]) 2700 Å durch die Temperatur verändert werden, läßt sich nicht aus den Platten ersehen, da das dort auftretende Resonanzspektrum so stark ist, daß andere Linien daneben verschwinden. Aber es ist wohl kaum zu zweifeln, daß das Verhalten der Mc Lennan-Banden durchgehend gleich ist. Im Bereich von 2700 bis 3022 Å entsteht eine sehr große Zahl von sehr schmalen, sehr schwachen Linien, in deren Anordnung keine Regelmäßigkeit zu entdecken ist. Zwischen 2803 und 2894 Å treten etwa 25 schwache, doch ziemlich scharfe Linien an Stelle von etwa vier stärkeren, breiten Banden auf, die bei 20° vorhanden sind. Von 2894 bis 2967 Å sind aus den zwei breiteren, auffallenden Banden ungefähr neun schmale geworden, die regelmäßig angeordnet zu sein scheinen. Von 3022 Å ab nach größeren Wellenlinien, wo bei Zimmertemperatur drei stärkere Mc Lennan-Banden liegen, entstehen durch die Temperaturerhöhung eine Unzahl von feinen Linien, die ein fast so regelmäßiges Aussehen wie ein Resonanzspektrum haben. Bei 3171 Å bricht die Reihe plötzlich ab, ohne allerdings einen richtigen Häufungspunkt zu zeigen, und es schließt sich an diese Linien bei 3175 Å ein scharf begrenztes schmales Kontinuum an mit zwei Maximis bei 3175 und 3192 Å. Bei 3222 Å beginnt ein neues breiteres Kontinuum, es verliert sich allmählich bei 3290 Å. Dabei sind von 3230 bis 3290 Å im regelmäßigen Abstand von $\approx 40\,\mathrm{cm}^{-1}$ fünf Kanten im kontinuierlichen Untergrund zu sehen; dann in doppeltem Abstand noch ein schwaches Band bei 3322 Å. Der Einfluß der Temperatur ist also im Bereich der Quecksilberlinien 3022 bis 3342 Å besonders auffallend. Von 3131 bis 3342 Å liegen bei 20° in gleichmäßigem Abstand sieben sehr kräftige, sehr breite Banden (jede hat eine Breite von ≈ 10 Å!), die schon von Mc Lennan als sehr charakteristisch für das ganze Spektrum bezeichnet wurden. Bei Temperaturerhöhung entstehen dort die obenerwähnten regelmäßigen Linien mit

[1]) J. C. McLennan, l. c.

[2]) Da auf den Platten die Hg-Linien stets mitphotographiert wurden, so sollen sie im folgenden zur Abgrenzung von Spektralbezirken verwendet werden.

dem anschließenden Kontinuum. Diese Änderung ist entschieden die auffälligste im ganzen Spektrum; es ist keine Andeutung mehr zu sehen, wo die ursprünglichen Banden bei Zimmertemperatur lagen.

In der Nähe der Quecksilberlinie 3342 nach längeren Wellen hin erscheinen wieder Banden, aber das Spektrum zeigt ein anderes Aussehen als bisher und auch ein anderes Verhalten. In dem bisherigen Spektrum

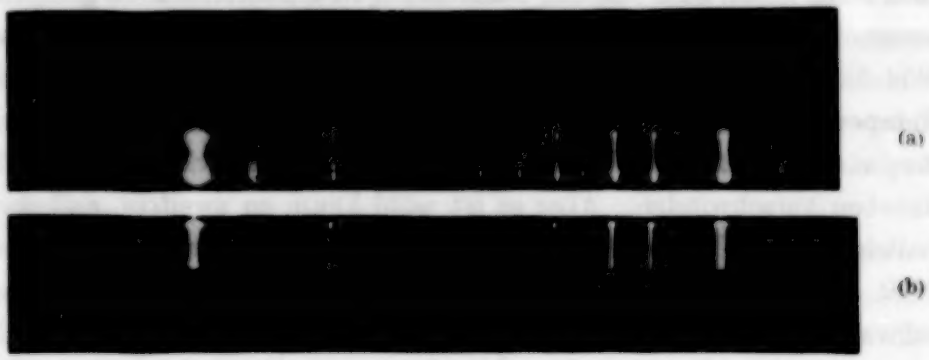


Fig. 1. Mc Lennan-Banden (a) bei 20° (b) bei 600°.

bewirkte Druckerhöhung bei konstanter Temperatur nichts als eine scheinbare Verminderung der Intensität, was dadurch zu erklären ist, daß die Volumenfluoreszenz in Oberflächenfluoreszenz verwandelt wird und daß so eine Schwächung der Intensität durch vermehrte Absorption der Primärstrahlung eintritt.

In dem Teil des Spektrums, der sich von der Quecksilberlinie 3342 Å an bis 4900 Å erstreckt, bringt Druckerhöhung auch eine Strukturveränderung mit sich. Bei $T = 640°$ und $p = 8$ mm ist um die Quecksilberlinie 3342 Å herum ein Kontinuum zu sehen, das bei 3439 Å plötzlich mit starker Schwärzung am Ende abbricht und kurz vorher regelmäßige Fluktuationen zeigt. Dann beginnt wieder ein Kontinuum, in dem kaum Struktur zu finden ist und das bei 4434 Å scharf, ebenfalls mit starker Schwärzung am Ende, abbricht. Weiterhin sind noch etwa fünf schwache Banden zu sehen. Bei einem Druck von ungefähr 27 mm sind die Kontinua in feine Linien und regelmäßige Gruppen von Linien aufgegangen. Das Kontinuum um die Quecksilberlinie 3342 Å ist mit seiner Struktur und dem scharfen Abbrechen bei 3439 Å ungefähr erhalten geblieben. In der Gegend der Quecksilberlinie 3650 Å sind eine große Anzahl von Linien zu sehen, die meistens eine Art Dublett bilden. Zwischen den Quecksilberlinien 3650 und 4047 Å sind fünf Bandengruppen mit regelmäßigem Abstand von ≈ 40 Å und deutlicher Feinstruktur zu sehen. Von Hg 4047 bis Hg 4359 sind noch drei unregelmäßig gelegene schwache Gruppen mit stärker

kontinuierlichem Aussehen und geringerer Struktur zu sehen; die letzte liegt bei λ 4266 Å. Die Fortsetzung des Spektrums und der scharfe Abbruch bei 4449 Å ist also bei der Druckerhöhung verlorengegangen. Weitere Druckerhöhung bis 300 mm hat dann keine Strukturänderung, sondern nur noch scheinbare Intensitätsschwächung zur Folge, was wiederum durch das Umschlagen der Volumenfluoreszenz in Oberflächenfluoreszenz zu erklären ist.

Im Vergleich zum Spektrum bei Zimmertemperatur ist die im Gebiet von 3400 bis 4900 Å durch die Temperaturerhöhung bewirkte Änderung der Banden durch Aufspaltung nicht so stark als die Änderung im kurzwelligen Teil des Spektrums, einige Banden bleiben überhaupt erhalten. Besonders scheinen sich zwei Banden bis 3500 und 3520 unter sämtlichen Bedingungen nicht zu verändern. Zwischen den Quecksilberlinien 3342 und 3655 Å liegen etwa sieben stärkere Banden, die aufgelöst werden; sie bleiben aber im wesentlichen an den Stellen der ursprünglichen Banden. Ob diese letzten Banden dem Jodmolekül zuzuschreiben sind, ist nicht zu entscheiden. Jedenfalls kommen die theoretisch möglichen Verunreinigungen durch HgJ oder JH nicht in Betracht.

Die Mc Lennan-Banden und ihr Verhalten bei verschiedenen Bedingungen sind von vielen Autoren untersucht worden. So hat Oldenberg[1]) das Verhalten der Mc Lennan-Banden bei Zusatz von Edelgasen untersucht. Außer Schwächung der Intensität tritt eine Verlagerung der Intensität auf bestimmte Bandengruppen ein; dazu treten neue Banden auf, die durch Aufspaltung der alten Banden entstanden sind. Der überwiegende Teil dieser Edelgas-Jodbanden läßt sich (innerhalb der nicht sehr großen Meßgenauigkeit) mit Banden identifizieren, die durch Temperaturerhöhung entstanden sind. Man kann daher wohl sagen, daß diese durch Zusetzen von Edelgas hervorgerufenen Banden nicht irgendwelche Jod-Edelgasmoleküle zu Trägern haben, sondern daß sie lediglich durch den Druck des zugeführten Edelgases hervorgerufen sind. Cario und Oldenberg[2]) haben bei elektrischer Anregung ebenfalls Aufspaltung der Banden festgestellt. Diese neuen Banden lassen sich zum größten Teil mit den durch zugesetztes Edelgas entstehenden Banden und den durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Banden identifizieren. Edelgaszusetzung, elektrische Anregung, hohe Temperaturen, wirken also auf die Träger der Mc Lennan-Banden in gleicher Weise: sie bringen eine Aufspaltung der ursprünglichen Banden hervor.

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924.
[2]) G. Cario u. O. Oldenberg, ebenda **31**, 914, 1925.

Tabelle 2.

McLennan-Banden bei 600°.

Hg 2700	2785	2852,5	2827
04	92	53,5	31
09	94	Hg 56	32,5
11	96	64,5	34
12	98	68,0	38
16	99	71,3	43
20	2801	76,0	48
23	Hg 04	78	52
25	05	85	58
26	06,8	87	61
28	11	88	Hg 67
29,2	13,0	89	77
34	15,0	Hg 94	83
40	19	97	86
47	20	2901	87
50	25	06,5	90
Hg 53	29	08,5	94
58	34	10,0	98
Hg 60,1	37	13,5	3003
62	39	Hg 16	11
63	43	18	14
74	45	22	Hg 3022
80,5	Hg 48	Hg 25	

Band bei 3022.

λ	ν	λ	ν
Hg 3022	33 081	3117,0	32 072
27,5	20	20,5	36
32,8	32 963	26,0	31 980
35,7	31	39,2	31 846
42,1	32 862	42,9	08
49,8	32 779	49,1	31 745
57,9	32 692	53,5	01
62,4	44	55,2	31 684
66,2	04	58,5	51
69,4	32 570	62,9	07
72,2	40	67,0	31 566
74,3	18	71,0	26
77,8	32 481	75,0	31 486
82,0	37	92,4	31 315
84,8	07	3222,2	31 025
89,0	32 363	30,5	30 946
93,2	19	45,5	30 803
97,4	32 275	60,5	30 661
3101,6	42	75,5	30 520
5,8	32 188	90,5	30 381
8,6	59	3322,0	30 093
12,4	20	Hg 3342,0	29 913

I $T = 645^0$; $p = 8$ mm λ	II $T = 640^0$; $p = 77$ mm λ	III $T = 640^0$; $p = 77$ mm; 26 mm He λ	I $T = 645^0$; $p = 8$ mm λ	II $T = 640^0$; $p = 77$ mm λ	III $T = 640^0$; $p = 77$ mm; 26 mm He λ
		3208		88	
		20		96	
		35		3802	3801
		48		08	
		62		15	16
		77		22	
		90		34	31
		3308		50	
3319		19		61	58
30		30		75	73
Hg 42	Hg 3342	Hg 42		87	85
53				99	97
73	69	73		3922	Hg 3921
89	89			37	
3409	34			57	47
30	3430			68	70
35	39		Hg 3984	Hg 84	Hg 84
		3440			
	85			4035	
	3501	3500	Hg 4047	Hg 47	Hg 4047
			Hg 77	Hg 77	Hg 77
	08			89	
	17	20		95	
	25	26		4101	
	33			09	
	44	46		17	
	73	75		65	4163
	77,5				91
	86,5	87		4237	4239
	91,0	93		65	63
	3601,0	3602		81	87
	05,5	08			4343
	14,5	15			49
	19,5				
			Hg 4359	Hg 4359	59
	28,2	28			4411
	41,7	41	4452		42
Hg 3650	Hg 50	Hg 50			78
	3688	3688			4509
	3704		4541		51
	16	3712	85		88
	35	21	4624		4630
	47	50	50		72
	68	71	73		
	77				
			4753		4755
			84		86
			Hg 4916		Hg 4916

Die durch die Temperaturerhöhung entstehenden Mc Lennan-Banden wie übrigens auch das von Hg 2537 angeregte Resonanzspektrum lassen sich durch die heiße Quecksilberlampe nicht anregen, was wohl der starken Selbstumkehr der erregenden Linien zuzuschreiben ist. Denn für die Anregung der Mc Lennan-Banden bei 20° ist die Quecksilberlinie 1849 Å maßgebend, die in der heißen Lampe völlig fehlt. Trotzdem kann man daraus noch nicht schließen, daß auch die bei hoher Temperatur auftretenden Mc Lennan-Banden ebenfalls durch die Linie 1849 Å angeregt werden; es könnte dafür auch die Linie 2537 Å in Betracht kommen, die ja auch in der heißen Lampe stark selbstumgekehrt ist. Dies steht im Gegensatz zu einer Beobachtung von Oldenberg[1]), der die Edelgasbanden (λ 3044 bis 3455 Å) auch mit der heißen Lampe anregen konnte.

Die Anregung mit der Aluminiumlinie 1990 Å gibt bei hoher und bei Zimmertemperatur die gleichen Banden. Sie fallen praktisch zusammen mit den von Oldenberg mit Sn 1900 Å angeregten Serien, die ungefähr bei λ 2600 Å in das Mc Lennan-Spektrum übergehen. Der Abstand der Resonanzglieder beträgt ungefähr 10 Å, und so entsteht äußerlich die gleiche Serie bei Anregung mit Sn 1900 Å wie hier mit Al 1990 Å. Das Mc Lennan-Spektrum bleibt hier, entgegen dem Verhalten bei der Anregung mit dem Quecksilberbogen, auch bei hohen Temperaturen unverändert und zeigt besonders die für niedrige Temperatur charakteristischen Banden zwischen λ 3175 und 3315 Å, die sonst bei dieser hohen Temperatur dem Kontinuum Platz machen. Dies könnte vielleicht doch vermuten lassen, daß die Mc Lennan-Banden bei 20° und bei 600° nicht von der gleichen Linie 1849 Å angeregt werden, sondern daß bei der Anregung der Banden bei 600° eine Spektralregion mitspielt, die in dem Aluminiumfunken überhaupt nicht oder wenigstens nicht mit gleicher Stärke vorhanden ist. Das trifft z. B. für die Linie 2537 Å zu.

Eine Analyse der Mc Lennan-Banden zu unternehmen, erscheint hoffnungslos. Jede Linie, auch die schärfsten, zeigen, daß sie aus mehreren bestehen; die Auflösung ist also auf den Aufnahmen von Wychodil nicht hinreichend. Außerdem sind die Banden sehr diffus, so daß die Genauigkeit der Ausmessung für eine Analyse nicht ausreicht.

Um die möglichen Zustände des Jodmoleküls konstruieren zu können, muß man die Terme der Jodatome kennen, in die das Molekül in dem betreffenden Zustand dissoziieren kann. Vom Jodatom sind bisher nur die drei niedrigsten aufeinanderfolgenden Terme bekannt. Der Grund-

---

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924.

zustand ist ein umgekehrtes ^2P-Dublett $^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ mit dem Abstand 1,1 Volt. Der nächste Term[1]) ist ein $^4P_{5/2}$-Zustand, der 6,75 Volt über dem Grundzustand liegt.

Der Grundzustand des Jodmoleküls, der Ausgang der sichtbaren Banden, zerfällt in zwei $^2P_{3/2}$-Atome, der erste angeregte Molekülzustand in ein $^2P_{3/2}$- und ein $^2P_{1/2}$-Atom. Die Konvergenzstelle der sichtbaren Banden bei $\lambda = 4995$ Å $= 2{,}5$ Volt entspricht demnach diesem Zerfall, so daß für die thermische Dissoziationsarbeit 1,4 Volt bleibt. Der nächste mögliche Molekülzustand wäre aus zwei angeregten Jodatomen aufgebaut, so daß seine Energie $1{,}4 + 2 \cdot 1{,}1 = 3{,}6$ Volt ist. Eine Anregungsspannung von 3,8 Volt ist auch von Kondratjew[2]) im Joddampf gefunden worden und muß wohl so gedeutet werden. Ein weiterer Molekülzustand wäre aus einem $^4P_{5/2}$- und einem $^2P_{3/2}$-Atom aufgebaut. Schließlich läßt sich ein letzter Molekülzustand noch aufbauen aus einem $^4P_{5/2}$- und einem $^2P_{1/2}$-Atom. Für alle diese Zustände lassen sich die möglichen Molekülterme leicht aus den bekannten Atomtermen zusammensetzen gemäß den Regeln[3]) von Wigner nnd Witmer.

Der Term, von dem die von Oldenberg und von Kimura gefundenen Banden ausgehen, und wahrscheinlich auch das hier besprochene Resonanzspektrum könnte dann in ein $^4P_{5/2}$- und ein $^2P_{3/2}$-Atom zerfallen[4]), die zusammen eine Energie von 7,8 Volt haben. Die aus der Bandenformel extrapolierte Konvergenzstelle (s. oben) ergibt 8,4 Volt, so daß für die Dissoziationsarbeit 1,6 Volt übrig wäre.

Der Mechanismus der ultravioletten Fluoreszenz und die vermutliche Elektronentermstruktur des Jodmoleküls scheinen allzu kompliziert[5]) zu sein, als daß die vorliegenden Beobachtungen schon ausreichen könnten, um zu einer Klärung zu kommen.

III. Ferner ist noch von Wychodil die Fluoreszenzfähigkeit des Joddampfes für die sichtbaren Banden untersucht worden[6]). Daß bei Temperaturerhöhung, aber gleichbleibender Dichte, die Fluoreszenz erst dann abnimmt, wenn die Dissoziation bereits sehr merklich geworden ist, ist bereits bekannt. Die neuen Aufnahmen zeigen, daß noch Fluoreszenz-

---

[1]) L. A. Turner, Phys. Rev. **31**, 983, 1928.

[2]) V. Kondratjew u. A. Leipunsky, ZS. f. Phys. **44**, 708, 1927.

[3]) R. de L. Kronig, Band Spectra. Cambridge 1931. R. Mulliken, Phys. Rev. **36**, 699, 1930.

[4]) H. Sponer u. W. Watson, l. c.

[5]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930.

[6]) Zusammenfassung bei P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, S. 63. Berlin 1928.

emission zu erhalten ist, wenn die Dichte 250 mal größer geworden ist (Druck von 77 mm) als bei Zimmertemperatur, wobei also reine Oberflächenfluoreszenz vorliegt. Auch dann sind noch die einzelnen Serien genau zu erkennen; Zusetzen von Helium bringt Überführung mit sich, wie bei niedrigen Joddampfdrucken. Die von der grünen und von den gelben Hg-Linien angeregten Serien scheinen verschiedenes Verhalten zu zeigen. Schon bei Drucken über 20 mm läßt die grüne Serie auch in der Oberflächenfluoreszenz sich kaum noch auf den Platten nachweisen, während die gelben Serien bei 77 mm noch sichtbar sind. Dies könnte man vielleicht so erklären. Die von der grünen Quecksilberlinie 5462 Å angeregte Serie besitzt kein antistokessches Glied, was bedeutet, daß die erregende Linie von unerregten Atomen im untersten Kernschwingungszustand $v'' = 0$ absorbiert wird. Das gelbe Quecksilberdublett 5769 bis 5789 Å wird von Atomen in etwas höheren Kernschwingungszuständen absorbiert und hat demgemäß mehrere antistokessche Glieder. Das Kernschwingungsniveau des oberen Elektronenzustandes, von dem die durch die gelben Linien angeregten Resonanzserien emittiert werden, ist also ungewiß, während die von der grünen Linie angeregte Serie von dem Niveau $v' = 26$ ausgeht. Turner[1]) hat nun festgestellt, daß die Fluoreszenz des Joddampfes durch das Einwirken eines Magnetfeldes ausgelöscht wird, und dieses Verhalten als Prädissoziation erklärt. Die auslöschende Wirkung ist am stärksten, wenn die grüne Quecksilberlinie eingestrahlt wird, was also bedeutet, daß die die Prädissoziation verursachende Abstoßungskurve in der Nähe von $v' = 26$ die Potentialkurve des oberen Zustandes schneidet. Nun ist hier im Falle der Oberflächenfluoreszenz beobachtet worden, daß Erhöhung des Druckes die grüne Serie stärker schwächt als die gelben Serien. Bei Anregung mit der grünen Linie befindet sich das Molekül von Anfang an schon näher am Schnittpunkt der Kurven als bei Anregung mit den gelben Linien, so daß die vermehrten Stöße dann das Molekül leichter in den Schnittpunkt bringen können, wo es strahlungslos zerfallen kann, was also die beobachtete Schwächung der Fluoreszenz zustande bringt.

Zusammenfassung. Die ultraviolette Emission des Joddampfes bei hohen Temperaturen wird besprochen. (Die Platten wurden von Herrn Wychodil hergestellt). Von der Quecksilberlinie 2537 Å wird ein sehr kräftiges Resonanzspektrum mit einer großen Zahl von antistokesschen Gliedern angeregt; es läßt sich einordnen in die von Pringsheim und Rosen für die Absorptionsbanden angegebene Formel. Das Zusetzen von He bringt keine bemerkenswerten Veränderungen mit sich.

[1]) L. A. Turner, ZS. f. Phys. **65**, 464, 480, 1930.

Die Mc Lennan-Banden bei hoher Temperatur sind gegenüber den Banden bei Zimmertemperatur stark aufgespalten und verändert. Diese Aufspaltung ist bereits beim Zusetzen von Edelgas oder bei elektrischer Anregung bekannt. Die bei Temperaturerhöhung entstehenden Banden stimmen teilweise mit den durch Edelgaszusatz hervorgerufenen überein. Die Banden werden ausgemessen und ihre Anregung und Entstehung diskutiert.

Im System der sichtbaren Banden ist auch bei äußerst hohen Dichten noch Fluoreszenz zu erhalten. In der Oberflächenfluoreszenz treten die von der grünen und von den gelben Quecksilberlinien angeregten Resonanzserien auf. Durch Erhöhung des Druckes wird die von der grünen Quecksilberlinie angeregte Serie stärker geschwächt als die von den gelben Linien angeregten Serien, was man vielleicht erklären könnte.

Herrn Prof. P. Pringsheim möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für das fördernde Interesse bei ihrer Ausführung herzlich danken.

Über die Photodissoziation von Atommolekülen in Ionen.

Von **A. Terenin** und **B. Popow** in Leningrad.

(Eingegangen am 18. Februar 1932.)

In einer früheren Mitteilung des einen von uns[1]) wurde über die Photoionisation einiger Salzdämpfe bei Bestrahlung mit kurzwelligem ultravioletten Licht berichtet. Besonders auffallend ist diese Erscheinung bei den Thalliumhalogenidsalzen (TlJ, TlBr), wo Photoströme bei einem Dampfdruck von 10^{-3} mm 10^{-7} A erreichen.

Die damals ausgeführten Messungen der Wirksamkeit der verschiedenen Wellenlängen ergaben einen steilen Anstieg zu einem Maximum bei 2130 Å für TlJ und 2010 Å für TlBr mit einem langsamen Abfall nach kurzen Wellenlängen hin.

In der erwähnten Mitteilung wurde die Vermutung ausgesprochen, daß es sich hier um einen Photoeffekt, d. h. Zerfall des Moleküls in ein Molekülion und ein Elektron handelt. Zur Entscheidung der Frage war aber eine Massenanalyse der entstehenden Produkte notwendig. Zu dem Zweck wurden nun die Versuche mit einem Molekülstrahl ausgeführt und die Massen der ausgeschiedenen Ionen nach der Methode der magnetischen Ablenkung bestimmt.

Das Ergebnis der Messungen für TlJ und TlBr ist, daß bei den oben angeführten Wellenlängen *ein Zerfall dieser Moleküle in* Tl^+ *und* Hal^- mit großer Wahrscheinlichkeit stattfindet. Diese Photodissoziation erfolgt *primär* ohne Mitwirkung von Zusammenstößen.

Die oben angeführten Wellenlängen der Maxima entsprechen 5,8 Volt für TlJ und für TlBr 6,1 Volt. Aus thermochemischen Daten werden die Dissoziationsenergien von TlJ und TlBr in Ionen zu 5,1 bzw. 5,5 berechnet. Deshalb erfolgt der Zerfall in Ionen mit beträchtlichem Überschuß an kinetischer Energie oder mit Anregung einer etwa vorhandenen Energiestufe des Halogenions. Dabei wurde für die Elektronenaffinität des J-Atoms 3,5 Volt (81 kcal), für die Elektronenaffinität des Br-Atoms 3,8 Volt (87 kcal) angenommen. Wenn man aber statt dieser Werte 3,16 Volt (73 kcal) für J und 3,4 Volt (78 kcal) für Br[2]) einsetzt, so erhält man für die Dissoziationsenergie von TlJ und TlBr in Ionen 5,5 bzw. 5,9 Volt, d. h. eine

---

[1]) A. Terenin, Phys. Rev. **36**, 147, 1930.

[2]) J. E. Mayer, ZS. f. Phys. **61**, 798, 1930; A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, 1931, S. 63.

bessere Übereinstimmung mit der spektralen Lage der Grenze der Photoionisation.

Für TlCl sind die Daten nicht ganz zuverlässig, wegen der viel kleineren Photoströme.

Wir haben somit ein Beispiel von Atommolekülen, welche bei Anregung auf die Potentialkurven der Ionenbindung übergehen und daher in Ionen zerfallen. Als Gegenstück haben wir das Verhalten von Ionenmolekülen, welche bei Anregung auf die Potentialkurven der Atombindung übergehen. Inwieweit die hier beobachtete Art der Photodissoziation auch anderen Atommolekülen eigentümlich ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Die Versuche mit AgJ-Dampf, bei welchem viel schwächere Photoströme beobachtet werden, führten zu keinem entscheidenden Schluß, obwohl Bestrahlung in einem genügend breiten Wellenlängenintervall (bis 1700 Å) vorgenommen wurde.

Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der *Physikalischen Zeitschrift der Sowjet-Union*.

Leningrad, Photochemisches Laboratorium des Optischen Instituts, Februar 1932.

Über den Atomfaktor für Röntgenstrahlen im Gebiet der anomalen Dispersion.

Von **D. Coster** und **K. S. Knol** in Groningen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1932.)

Es wird eine Methode angegeben, um die Atomfaktoren für Röntgenstrahlen in der Nähe einer K-Absorptionskante für einen endlichen Abbeugungswinkel theoretisch zu ermitteln. Es ergibt sich, daß der Einfluß der anomalen Dispersion auf den Atomfaktor um so größer sein soll, je größer der Abbeugungswinkel der Röntgenstrahlung ist. Dies ist in Übereinstimmung mit neuen an einem Zinkkristall gewonnenen Ergebnissen. In Übereinstimmung mit ähnlichen Resultaten von Glocker und Schäfer wird weiter gefunden, daß auf der kurzwelligen Seite der K-Kante der Verlauf des Atomfaktors weniger steil ist, als der Theorie entsprechen würde.

Gelegentlich einer Untersuchung über den Einfluß der Polarität der Zinkblende auf die Intensität der Röntgenstrahlenreflexion wurde der Atomfaktor für Zink im Gebiet der anomalen Dispersion theoretisch berechnet und daraus der Strukturfaktor der Zinkblende für die beiden 111-Ebenen ermittelt[1]). Das Resultat wurde mit dem empirisch bestimmten Verhältnis der Intensitäten der an den beiden polar verschiedenen 111-Ebenen der Zinkblende reflektierten Strahlen verglichen und eine jedenfalls qualitative Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten festgestellt. Es schien uns aber erwünscht, die Frequenzabhängigkeit des Atomfaktors in der Nähe einer Absorptionskante, die bei der Zinkblende unzweideutig festgestellt worden war, weiter zu studieren[2]), weshalb wir angefangen haben, die Reflexionen am reinen Zink zu untersuchen.

Inzwischen ist neuerdings eine sehr wichtige Arbeit über den Atomfaktor im Gebiet der anomalen Dispersion[3]) erschienen. Da in dieser Arbeit die oben zitierte Arbeit von D. Coster, K. S. Knol und J. A. Prins offenbar nicht berücksichtigt wird[4]), schien es uns erwünscht, die in dieser letzten Arbeit benutzten Rechnungen hier noch einmal kurz zu skizzieren

---

[1]) D. Coster, K. S. Knol u. J. A. Prins, ZS. f. Phys. **63**, 345, 1930. Siehe vor allem S. 367 u. 368 dieser Arbeit.

[2]) Eine Frequenzabhängigkeit des Atomfaktors wurde zum ersten Mal experimentell festgestellt in der Nähe der K-Kante für Brom und Rubidium von H. Mark und L. Szilard, ZS. f. Phys. **33**, 688, 1925. Eine Frequenzabhängigkeit des Atomfaktors in größerer Entfernung der Kante ist experimentell gefunden worden von A. H. Armstrong, Phys. Rev. **34**, 931, 1929, und von R. W. G. Wyckoff, Phys. Rev. **35**, 215. 583, 1930.

[3]) R. Glocker u. K. Schäfer, ZS. f. Phys. **73**, 289, 1932.

[4]) Dies ist ebensowenig der Fall in einem zusammenfassenden Bericht von W. Ehrenberg und K. Schäfer, Phys. ZS. **33**, 97, 1932.

und an Hand von diesen die von uns neu erhaltenen weiter zu besprechenden Resultate zu diskutieren.

Während Glocker und Schäfer ihre Messungen auf den Ablenkungswinkel Null extrapolieren und den so erhaltenen Wert mit dem theoretischen vergleichen, wurde von uns der theoretische Wert für von Null verschiedene Ablenkungswinkel ermittelt. Falls man der ersten Methode folgt, hat man die Schwierigkeit der Extrapolation der Meßresultate mit in Kauf zu nehmen. Zumal wenn wie bei Glocker und Schäfer nur für wenige Ablenkungswinkel Daten verfügbar sind, bringt diese Extrapolation eine ernsthafte Unsicherheit mit sich. Andererseits hat die zweite Methode den Nachteil, daß man für die theoretische Berechnung irgendeine Annahme über die Winkelabhängigkeit des Atomfaktors im anomalen Dispersionsgebiet zu machen hat. Wir haben dies in der genannten Arbeit in folgender Weise getan.

Es liegt auf der Hand, den Atomfaktor, d. h. das Verhältnis zwischen dem Streuvermögen des Atoms und demjenigen eines einzelnen freien Elektrons, in der Umgebung der K-Kante in zwei Teile zu spalten:

$$F = F_K + F_R,$$

wo F_K sich auf die K-Elektronen und F_R sich auf alle übrigen Elektronen bezieht. Für die Berechnung von F_R wurde nun in folgender Weise vorgegangen: Es ist der F-Wert in seiner Abhängigkeit von $\sin\vartheta/\lambda$ (ϑ halber Abbeugungswinkel, λ gestreute Wellenlänge) im normalen Gebiet genügend genau bekannt[1]). Weiter ist anzunehmen, daß wegen der geringen räumlichen Ausdehnung der K-Schale F_K nahezu unabhängig vom Streuwinkel ist. Für F_K können wir also im normalen Dispersionsgebiet überall $F_K = 1{,}3$ annehmen[2]). Für die Größe F_R, die im normalen Gebiet also etwa 1,3 weniger als der totale F-Wert ist[3]), wollen wir nun annehmen, daß sie sich auch im anomalen Absorptionsgebiet der K-Kante ganz normal verhält, so daß wir für diese Größe ebenfalls 1,3 weniger als den z. B. nach Hartree oder Thomas berechneten F-Wert einsetzen.

---

[1]) Siehe z. B. W. L. Bragg u. J. West, ZS. f. Krist. **69**, 118, 1929.

[2]) 1,3 statt 2, wie man anfänglich wegen der doppelten Besetzung der K-Schale denken möchte! Siehe hierzu R. de L. Kronig u. H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **48**, 174, 1928, und J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928.

[3]) Da die F-Werte wegen der Phasenverschiebung der Streuwelle zu der Primärwelle im allgemeinen komplexe Größen sind, gilt dies genau genommen nur, wenn die Argumente von F_K und F_R gleich groß sind. Weit von der K-Kante entfernt wird der hierdurch veranlaßte Fehler wohl nicht sehr groß sein.

Für den vom Streuwinkel nahezu unabhängigen Betrag F_K müssen wir den reellen und den imaginären Teil separat betrachten:

$$F_K = F_K^I + iF_K^{II}.$$

Die Größen F_K^I und F_K^{II} können theoretisch berechnet werden; sie sind proportional mit den aus der Dispersionstheorie für Röntgenstrahlen bekannten Größen α_K und β_K, die den Beitrag der K-Elektronen zu α bzw. β angeben (der Brechungsquotient ist $1-\alpha-i\beta$). Sie geben genau genommen das Verhältnis der Größen α_K und β_K zu den Beiträgen, die ein freies Elektron pro Atom zu den Größen α und β liefern würde. Wir finden nun:

$$F_K^I = n_K\left(1 + \frac{ln\,|\,x^3-1\,|}{x^2}\right)^{1)},$$

wo n_K die Anzahl der K-Elektronen ist und $x = \lambda_K/\lambda$. (λ_K = Wellenlänge der K-Kante, λ ist die bei der Reflexion benutzte Wellenlänge.) Für n_K haben wir, wie früher erwähnt, etwa 1,3 einzusetzen. Weiter ist:

$$\frac{F_K^{II}}{F_K^I} = \frac{\beta_K}{\alpha_K} = \frac{\pi}{x^3}\,\frac{1}{1+\dfrac{ln\,|\,x^3-1\,|}{x^2}}.$$

Zur späteren Benutzung haben wir nun die in dieser Weise berechneten F-Werte für die Wolframlinien $L\beta_4$, β_1, β_3 und β_2 bei Reflexion an der 100-Ebene des Zinks in erster und zweiter Ordnung in Tabelle 1 zusammengestellt. Es wurde dabei angenommen, daß die Zink-K-Kante bei 1281,0 X-E. liegt; für F_R wurde in erster Ordnung 20,7 und in zweiter Ordnung 12,0 gesetzt.

Tabelle 1.

Theoretische F-Faktoren für die Wolframlinien $L\beta_4$, β_1, β_3 und β_2 bei der Reflexion an der 100-Ebene des Zinks in erster und zweiter Ordnung.

Linie	Wellenlänge	F_K^I	F_K^{II}	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}202$		$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}40$	
				F^2	F	F^2	F
β_4	1298,8	— 3,5	0	303	17,4	125	11,2
β_1	1279,2	— 6,1	4,1	236	15,4	91	9,5
β_3	1259,9	— 3,0	4,0	336	18,3	153	12,4
β_2	1240.0	— 2,1	3,8	367	19,2	172	13,1

Da die Größe F_K nahezu winkelunabhängig ist und F_R mit zunehmendem Abbeugungswinkel schnell abnimmt, sieht man zunächst leicht ein, daß im allgemeinen der Einfluß der anomalen Dispersion in der Nähe der K-Kante, wie auch aus der Tabelle deutlich hervorgeht, mit zunehmendem Streuwinkel immer größer werden muß. Diese typische Winkelabhängigkeit

[1]) Siehe z. B. J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928, Formel (9).

des Dispersionseinflusses auf den Atomfaktor geht in der Darstellung von Glocker und Schäfer (Extrapolation auf den Streuwinkel Null) eigentlich verloren. Doch zeigen auch ihre Zahlen diese Winkelabhängigkeit ganz klar. Dies geht deutlich aus der Tabelle 2 hervor. In dieser Tabelle haben wir die von Glocker und Schäfer experimentell bestimmten Atomfaktoren für die Reflexionen an drei verschiedenen Fe-Ebenen zusammengestellt. In den letzten vier Spalten wurden die reduzierten Atomfaktoren eingesetzt, wobei wir ganz willkürlich durch die Faktoren für die Wellenlänge $\lambda = 1{,}66$ Å dividiert haben. In der letzten Spalte stehen die von Glocker und Schäfer für den Abbeugungswinkel Null ermittelten Zahlen, die auch hier von uns reduziert sind. Wenn keine anomale Dispersion vorhanden wäre, würden die Zahlen ein und derselben Spalte wegen der Konstanz von $\sin\vartheta/\lambda$ einander gleich sein; gerade wegen der anomalen Dispersion sind sie nun verschieden. Wie man sieht, sind die *relativen* Änderungen in den Atomfaktoren mit abnehmender Wellenlänge in Übereinstimmung mit unserer theoretischen Erwartung, um so größer, je größer $\sin\vartheta/\lambda$ ist (siehe die letzten vier Spalten der Tabelle 2). Am kleinsten sind sie für den Abbeugungswinkel Null.

Tabelle 2.

F-Werte und reduzierte F-Werte für verschiedene Wellenlängen an drei verschiedenen Netzebenen des Eisens reflektiert.

λ \ $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	0,247	0,427	0,551	0,247	0,427	0,551	0
2,29	12,7	7,6	—	1,51	1,52	—	—
1,94	11,9	6,5	—	1,49	1,30	—	—
1,79	12,0	6,9	4,5	1,50	1,38	1,3	—
1,75	11,6	—	—	1,45	—	—	—
1,66	8,0	5,0	3,5	1,00	1,00	1,0	1,0
1,54	9,4	6,0	—	1,17	1,20	—	1,11
1,38	9,1	6,1	—	1,14	1,22	—	1,06
1,10	11,2	—	—	1,4	—	—	—
0,71	16,3	12,0	10,0	2,0	2,4	3,1	1,7

Das wichtigste Ergebnis der oben zitierten Arbeit von Glocker und Schäfer scheint uns weiter ihre Feststellung zu sein, daß an der harten Seite der Kante der Atomfaktor über ein großes Frequenzgebiet viel kleiner ist, als man theoretisch erwarten möchte, und erst bei einer Frequenz, die etwa doppelt so groß ist wie die der K-Kante, seinen theoretischen Wert erreicht. Leider läßt unsere Meßmethode nicht zu, in dieser überaus wichtigen Frage in quantitativer Weise zu entscheiden; wir können nur sagen, daß unsere Resultate in dieselbe Richtung zu weisen scheinen. Doch glauben wir, daß es Sinn hat, die vorläufigen Ergebnisse hier mit-

zuteilen, da sie uns den Einfluß der anomalen Dispersion auf den Atomfaktor ganz elementar ohne irgendeine Hypothese vor Augen führen.

Die Versuche wurden mit einem Zinkeinkristall[1]) angestellt, an dem eine natürliche 100-Spaltfläche von etwa 12 mm² vorkam. Es wurde Wolfram-*L*-Strahlung benutzt, und zwar die Linie $L\beta_4$ (an der langwelligen Seite der *K*-Kante) und die Linien $L\beta_1$, $L\beta_3$ und $L\beta_2$ (an der kurzwelligen Seite). Es wurde ein Bündel Röntgenstrahlen von etwa 1° Breite ab-

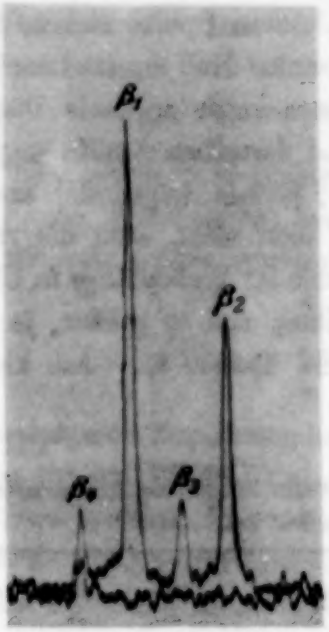


Fig. 1. Wolfram-$L\beta$-Spektrum mit Kalkspat aufgenommen. Die untere Kurve gibt die Schwärzung in einem unbelichteten Teil der Platte. Der Nullausschlag des Galvanometers liegt in allen drei Figuren ungefähr gleich hoch oberhalb des Scheitels der Linie $L\beta_1$ in einer Distanz von etwa 4 cm; bei der Reproduktion ist dieser Nullausschlag versehentlich ausgefallen.

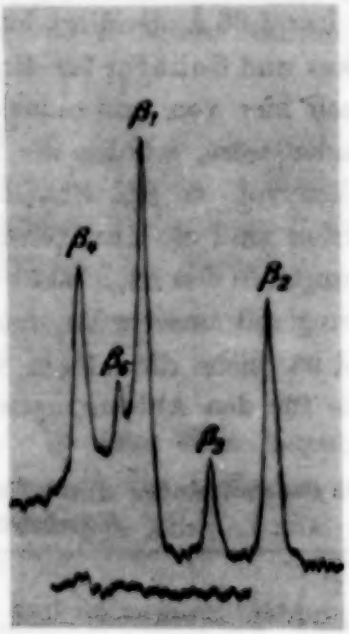


Fig. 2. Wolfram-$L\beta$-Spektrum mit Zink (100-Ebene in erster Ordnung) aufgenommen. Die Zink-*K*-Kante liegt zwischen $L\beta_4$ und $L\beta_1$ und ziemlich nahe $L\beta_1$.

geschirmt und dieses vom Drehkristall reflektiert. Der Kristall wurde über einen Winkel von 2° in erster und 5° in zweiter Ordnung mit konstanter Geschwindigkeit geschaukelt. Es gelang, in dieser Weise dieselben Erregungsbedingungen für die vier Linien zu erhalten. Erst wurden die Linien mit einem Kalkspatkristall aufgenommen und sodann mit dem Zinkkristall in erster und zweiter Ordnung. Es wurde ein Hochspannungstransformator benutzt, die Scheitelspannung war in allen Fällen 27 kV.

[1]) Wir möchten auch hier Herrn Prof. Dr. E. Grüneisen in Marburg für die freundliche Überlassung dieses Kristalls herzlichst danken.

Die mit dem Mollschen Photometer aufgenommenen Photometerkurven einiger typischen Platten sind in den Fig. 1, 2 und 3 reproduziert. Wenn man die Linien $L\beta_1$ und $L\beta_2$, die beide an der harten Seite der K-Kante liegen, auf den drei Platten miteinander vergleicht (die schwache $L\beta_3$ ist für einen solchen Vergleich weniger geeignet), so sieht man schon auf den ersten Blick, daß die Linie $L\beta_2$, die etwas weiter von der Zink-K-Kante entfernt ist als $L\beta_1$, besser als diese an Zink reflektiert wird, in zweiter Ordnung ist dieser Unterschied noch mehr ausgeprägt als in erster Ordnung. Dies bedeutet also, daß der Atomfaktor für die $L\beta_2$-Linie größer ist als für die $L\beta_1$-Linie, während dies in zweiter Ordnung in höherem Maße der Fall ist als in erster Ordnung.

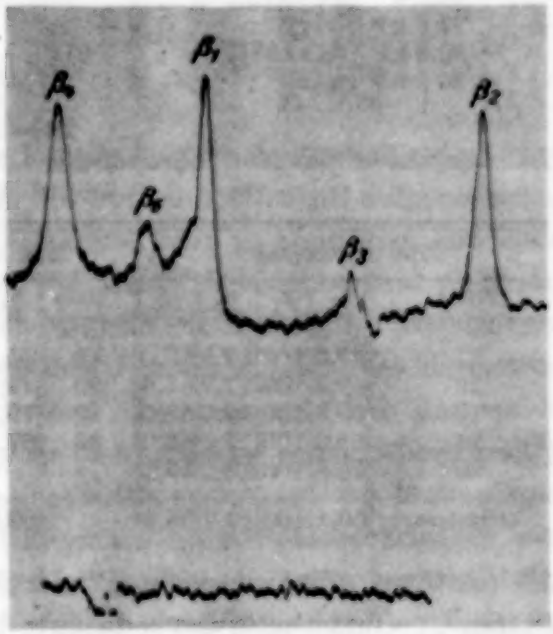


Fig. 3. Wolfram-$L\beta$-Spektrum mit Zink (100-Ebene in zweiter Ordnung) aufgenommen.

Wir haben nun unsere Platten in der bekannten Weise verwertet. Die auf unseren Zinkplatten auftretende Schwärzung ist niemals größer als 0,5. Wir haben uns durch Aufnahmen mit einem rotierenden Sektor davon überzeugt, daß bei solchen geringen Schwärzungen bei den benutzten Platten (Imperial-eclipse) ein lineares Schwärzungsgesetz gilt. Wir brauchten also keine Schwärzungsskale auf jeder Platte besonders anzubringen, was die Arbeit sehr erleichterte. Da die Linien zu verschiedenen L-Niveaus gehören ($L\beta_2$ zu L_{III}, $L\beta_1$ zu L_{II} und $L\beta_3$ und β_4 zu L_I), war es nötig, die Spannung so konstant wie möglich zu halten. Wie sehr eine Spannungsänderung die relativen Intensitäten der Linien beeinträchtigt, geht aus der Tabelle 3 hervor.

Die Tabelle 4 gibt die photometrisch bestimmten Intensitäten der Linien $L\beta_4$, $L\beta_1$, $L\beta_3$ und $L\beta_2$, wobei für $L\beta_1$ willkürlich 100 angenommen wurde. Hierbei wurde für den kontinuierlichen Hintergrund korrigiert[1]). Wegen der Absorption ist bei den Zinkplatten dieser Hintergrund höher auf der langwelligen als auf der kurzwelligen Seite der Kante. Das Inten-

[1]) Siehe D. Coster, K. S. Knol u. J. A. Prins, ZS. f. Phys. **63**, 345, 1930.

sitätsverhältnis der mit Kalkspat reflektierten Linien kann als deren wirkliches Intensitätsverhältnis bei der benutzten Spannung aufgefaßt werden, da in diesem kleinen Wellenlängenbereich das Reflexionsvermögen des Kalkspats als konstant betrachtet werden kann. Dividiert man nun

Tabelle 3.

Intensitätsverhältnis der $L\beta_4$-, β_1-, β_3- und β_2-Linien bei verschiedenen Spannungen, Kalkspatkristall.

Spannung	β_4	β_1	β_3	β_2
20 kV (wir)	9,7	100	14,5	51,2
20 kV [Jönsson[1])] .	8,8	100	14,4	51,7
27 kV (wir)	9,7	100	14,0	46,2
30,6 kV [Hicks[2])] . .	10,0	100	14,0	43,0
36 kV (wir)	9,7	100	13,9	42,2

Tabelle 4.

Intensitätsverhältnis der Wolframlinien $L\beta_4$, β_1, β_3 und β_2 bei Reflexion an Zink und Kalkspat.

Zink 1. Ordnung					Zink 2. Ordnung					Kalkspat 1. Ordnung				
Platte	β_4	β_1	β_3	β_2	Platte	β_4	β_1	β_3	β_2	Platte	β_4	β_1	β_3	β_2
11	49,5	100	17,8	59,0	19	70,5	100	19,0	76,0	31	9,9	100	13,3	46,3
12	49,2	100	17,7	61,6	20	71,5	100	19,3	67,0	32	9,4	100	14,6	46,1
13	50,3	100	17,6	62,0	22	70,1	100	21,0	76,5					
24	51,0	100	17,6	56,0	23	67,1	100	18,3	69,0					
25	50,3	100	18,0	55,9										
Mittelwert:	50,1	100	17,7	58,9		69,8	100	19,4	72,1		9,7	100	14,0	46,2

die relativen „Zinkintensitäten" der Linien durch ihre „Kalkspatintensitäten", so findet man das reduzierte Reflexionsvermögen des Zinkkristalls für die verschiedenen Wellenlängen (Tabelle 5).

Wenn man nun die beobachteten Werte für die Linien $L\beta_1$, $L\beta_3$ und $L\beta_2$, wo die Absorption sich nur ganz wenig ändert, miteinander vergleicht, so sieht man erstens, daß das Reflexionsvermögen im kurzwelligen Gebiet von der Kante ab ziemlich schnell zunimmt, zweitens, daß dies in der zweiten Ordnung in höherem Maße der Fall ist als in der ersten Ordnung. Diese Änderung des Reflexionsvermögens hängt zweifelsohne mit einer in demselben Sinne vor sich gehenden Änderung des Atomfaktors zusammen.

[1]) A. Jönsson, ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926. Jönsson und Hicks arbeiteten mit Gleichspannung, für unsere Messungen wurde die Scheitelspannung aufgegeben.

[2]) V. Hicks, Phys. Rev. **36**, 1273, 1930. Hicks hat das Intensitätsverhältnis bei Tantal untersucht, statt bei Wolfram wie die anderen Autoren. Doch haben wir seine Werte hier mit aufgenommen, da die kritischen L-Spannungen für Tantal und Wolfram sich nur um etwa 4% unterscheiden.

Leider ist dieser Zusammenhang etwas verdeckt, da wir nicht wissen, inwieweit wir es mit einem Mosaikkristall oder mit einem idealen Kristall zu tun haben. Doch läßt sich hierüber noch folgendes sagen.

Tabelle 5.

Reduziertes Reflexionsvermögen eines Zinkkristalls für einige Wolframlinien.

Linie	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}202$. 1. Ordnung			$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}40$. 2. Ordnung		
	Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet	
		F	$\frac{F_2}{\mu}$		F	$\frac{F_2}{\mu}$
β_4	5,16	1,13	9,8	7,20	1,18	10,5
β_1	1,00	1,00	1,0	1,00	1,00	1,0
β_3	1,26	1,19	1,4	1,38	1,30	1,7
β_2	1,27	1,25	1,7	1,55	1,38	2,1

Zum Vergleich haben wir in der Tabelle 5 die theoretischen reduzierten F- und F^2/μ-Werte (F Atomfaktor, μ Absorptionskoeffizient) aufgenommen. Für einen Mosaikkristall, wo die Einzelkriställchen so klein sind, daß beim Eindringen der Röntgenstrahlen nur die wahre Absorption und nicht die Extinktion eine Rolle spielt, ist die reflektierte Intensität proportional mit F^2/μ. Beim idealen makroskopischen Kristall hingegen ist sie erstens proportional mit der ersten Potenz von F, zweitens spielt die Absorption hier eine viel geringere Rolle, obwohl sie nicht ganz zu vernachlässigen ist[1]). Die Schwankungen in dem Absorptionskoeffizienten auf der kurzwelligen Seite der Kante, die eventuell eine Anomalie im Reflexionsvermögen verursachen könnten, sind bei Zink so klein[2]), daß sie kaum berücksichtigt zu werden brauchen. Aus einem Vergleich der Werte für β_4 und β_1 der Tabelle 5 geht nun deutlich hervor, daß wir in der zweiten Ordnung mit dem von uns benutzten Zinkkristall dem Fall des Mosaikkristalls viel näher sind, als dem des idealen Kristalls. Der noch bestehende Unterschied muß wohl hauptsächlich der β_4 mit kleiner wahrer Absorption zugeschrieben werden. Wir können also ruhig annehmen, daß wir auf der kurzwelligen Seite der Kante bei der Reflexion in zweiter Ordnung den Fall des Mosaikkristalls schon praktisch verwirklicht haben. Dann läßt sich aber aus einem Vergleich der Werte für $L\beta_1$, $L\beta_3$ und $L\beta_2$ folgern (vgl. Spalte 5 und Spalte 7 der Tabelle 5), daß der Atomfaktor im kurzwelligen Gebiet der Kante anfänglich weniger steil verläuft, als der Theorie entsprechen würde; genau dasselbe was von Glocker und Schäfer in mehr quantitativer Weise festgestellt wurde.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

[1]) Siehe J. A. Prins, ZS. f. Phys. **63**, 447, 1930.

[2]) Vergleich D. Coster u. J. Veldkamp, ebenda **70**, 306, 1931.

Beweis der Eindeutigkeit der Zerlegung einer Intensitätskurve in ihre Komponenten.

Von **Ernst Lenn** in Heidelberg.

(Eingegangen am 11. Februar 1932.)

Es wird bewiesen, daß bei Intensitätskurven von Spektrallinien oder ähnlichen die Komponenten, als deren Übereinanderlagerung sie erscheinen, in *eindeutiger* Weise bestimmt sind.

I. Bei der Untersuchung der Feinstruktur von Spektrallinien hat man Funktionen der Form

$$f(x) \equiv \sum_{1}^{n} a_\nu e^{\beta_\nu (x - x_\nu)^2}$$

in ihre einzelnen Summanden zu zerlegen. Doetsch hat Verfahren dazu angegeben[1]). Es ist dabei von Interesse, zu wissen, ob $f(x)$ sich nur auf *eine* Weise in der angegebenen Form darstellen läßt, oder ob es vorkommen kann, daß eine beobachtete Intensitätskurve sich auf mehrere Arten aus Komponenten zusammensetzen läßt. Die Eindeutigkeit der Zerlegung, die an sich nicht völlig selbstverständlich ist, und die man aus der Doetschschen direkten Methode nicht ohne weiteres erkennt (auch im Falle $\beta_1 = \beta_2 = \ldots = \beta_n$ nicht ganz), ergibt sich aus der folgenden einfachen Überlegung[2]).

II. Besteht eine Identität

$$\sum_{1}^{n'} a'_\nu e^{\beta'_\nu (x - x'_\nu)^2} \equiv \sum_{1}^{n''} a''_\nu e^{\beta''_\nu (x - x''_\nu)^2},$$

in der die $a_\nu \neq 0$ sind, höchstens ein β_ν gleich Null ist und keine zwei Glieder in den β_ν und den x_ν zugleich übereinstimmen, dann gibt es auch eine Identität

$$F(x) \equiv \sum_{1}^{n} a_\nu e^{\beta_\nu (x - x_\nu)^2} \equiv 0$$

[1]) G. Doetsch, ZS. f. Phys. **49**, 705, 1928.

[2]) Ich entnehme einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Rosenthal, daß er schon im Jahre 1911 in einem Vortrag, den er in einem von F. Bernstein und F. Klein geleiteten Seminar in Göttingen hielt, dieselbe Frage in ganz ähnlicher Weise behandelt, aber damals nicht veröffentlicht hat.

mit $n \geqq 1$, für deren Konstanten dieselben Bedingungen gelten, d. h. eine Identität der Form

$$F(x) \equiv \sum_1^n A_\nu e^{\beta_\nu x^2 + \gamma_\nu x} \equiv 0$$

mit $A_\nu \neq 0$; $|\beta_\mu - \beta_\nu| + |\gamma_\mu - \gamma_\nu| > 0$ für $\mu \neq \nu$. (Denn aus $|\beta_\mu - \beta_\nu| + |\gamma_\mu - \gamma_\nu| = 0$, $\mu \neq \nu$ folgt $\beta_\mu = \beta_\nu \neq 0$; $\beta_\mu x_\mu = \beta_\nu x_\nu$, also auch $x_\mu = x_\nu$, was der Voraussetzung widerspricht.) Die Annahme, die β seien nicht alle gleich, sondern etwa

$$\beta_1 \leqq \beta_2 \leqq \cdots \leqq \beta_k < \beta_{k+1} = \beta_{k+2} = \cdots = \beta_n,$$

führt auf einen Widerspruch. Denn

$$e^{-\beta_n x^2} \cdot F(x) \equiv 0,$$

also

$$\sum_1^k A_\nu e^{-(\beta_n - \beta_\nu) x^2 + \gamma_\nu x} \equiv -\sum_{k+1}^n A_\nu e^{\gamma_\nu x}.$$

Die linke Seite geht $\to 0$ für $x \to \pm \infty$, die rechte aber nicht. Steht rechts nur ein Glied, so ist das klar. Im anderen Falle sei $|\gamma_n| = \max_{\nu > k} |\gamma_\nu| > 0$; die rechte Seite der letzten Gleichung ist

$$e^{\gamma_n x} \cdot \left[-A_n - \sum_{k+1}^{n-1} A_\nu e^{-(\gamma_n - \gamma_\nu) x} \right],$$

wird also unendlich für $x \to +\infty$ oder $x \to -\infty$, je nachdem $\gamma_n > 0$ oder < 0 ist. Die β_ν sind also alle gleich. Daher müßte

$$e^{-\beta_1 x^2} \cdot F(x) \equiv \sum_1^n A_\nu e^{\gamma_\nu x} \equiv 0$$

sein, dabei die γ_ν alle verschieden. Das ist unmöglich, denn wie soeben für $-\sum_{k+1}^n A_\nu e^{\gamma_\nu x}$, so findet man auch für $\sum_1^n A_\nu e^{\gamma_\nu x}$, daß sie entweder für $x \to +\infty$ oder für $x \to -\infty$ unendlich wird.

Es kann also nicht $F(x) \equiv 0$ sein; irgend n Funktionen $e^{\beta_\nu (x - x_\nu)^2}$ sind demnach stets linear unabhängig, und daher ist die Zerlegung von $f(x)$ in solche Funktionen höchstens auf *eine* Weise möglich.

III. Obwohl beim Eindeutigkeitsbeweis das Verhalten im Unendlichen benutzt wurde, ist die Zerlegung in Komponenten schon eindeutig bestimmt, wenn man nur ein endliches Stück der Intensitätskurve kennt, da zwei Funktionen $\sum a_\nu e^{\beta_\nu (x - x_\nu)^2}$, die in einem endlichen Intervall überall gleiche Werte haben, als analytische Funktionen für *alle* x übereinstimmen.

Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. V.

Die Theorie der Lichtzerstreuung [Auszug[1])].

Von **M. Leontowitsch** und **S. Mandelstam jr.** in Moskau.

(Eingegangen am 13. Februar 1932.)

Es wird die Formel für die Intensität des von Steinsalz und isotropen festen Körpern zerstreuten Lichtes gegeben. Die für isotrope feste Körper erhaltene Formel ist von der von Gans gegebenen verschieden. Die Theorie wird mit den Versuchsergebnissen verglichen.

Es wird die Berechnung der Intensität des molekular zerstreuten Lichtes in Kristallen (Quarz und Steinsalz) und isotropen festen Körpern gegeben, die auf Grund der klassischen Vorstellungen und unter konsequenter Anwendung der ursprünglichen Einsteinschen Methode durchgeführt ist.

Für die relative Intensität der Streuung in Kristallen der kubischen Symmetrie (Steinsalz) haben wir folgende Formel erhalten. (Beleuchtung in der Richtung der einen Kante, Beobachtung senkrecht dazu.)

$$R = \frac{\pi^2}{\lambda^4}\,\frac{\tau}{2r^2}\,k\,T\,\mu^8\left[\frac{2\,(p_{12}^2 + p_{44}^2)}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} + \frac{p_{44}^2}{C_{44}}\right], \tag{1}$$

wobei p_{ik} optisch-elastische und C_{ik} elastische Konstanten der Kristalle sind.

Die Formel für die Kristalle der trigonalen Symmetrie soll hier infolge ihrer Kompliziertheit nicht angegeben werden. Um zu den isotropen festen Körpern überzugehen, muß man

$$\begin{aligned} -\mu^4 p_{12} &= \delta & \frac{C_{11}}{2} &= \frac{H}{2} + \frac{2}{3}K \\ -2\mu^4 p_{44} &= \delta' & \frac{C_{12}}{2} &= \frac{H}{2} - \frac{1}{3}K \end{aligned} \qquad \cdot \quad C_{44} = K$$

setzen, und dann erhalten wir:

$$R = \frac{\pi^2}{\lambda^4}\,\frac{\tau}{4r^2}\,k\,T\left[\frac{2\delta^2 + \frac{1}{2}\delta'^2}{H + \frac{4}{3}K} + \frac{\delta'^2}{2K}\right]. \tag{2}$$

Der dabei entstehende Ausdruck ist von der von Gans gegebenen Formel[2]) verschieden. Unserer Meinung nach liegt der Grund des Unterschieds in dem, daß Gans bei seiner Berechnung die Möglichkeit der Kohärenz der Schwankungen (und daher der Strahlung) der einzelnen elementaren nicht übereinandergreifenden Volumen nicht berücksichtigt

---

[1]) Die Arbeit wird ausführlich in „Phys. Zeitschrift der Sowjetunion" erscheinen.

[2]) R. Gans, Ann. d. Phys. **77**, 317, 1925.

hat. Wir zeigen aber, daß für die Schubschwankungen in festen Körpern solche Kohärenz existiert.

Setzt man jetzt in die Formel (1):

$$p_{44} = -0{,}0108^{1}), \quad C_{11} = 4770 \text{ kg/qmm}^{2}), \quad \mu^{8} = 32{,}15$$
$$p_{12} = \quad 0{,}178, \quad C_{12} = 1320 \quad ,,$$
$$C_{44} = 1294 \quad ,,$$

so bekommen wir für die Intensität des von NaCl molekular zerstreuten Lichtes

$$J_{\text{NaCl, theor.}} = 1{,}04.$$

Wo die experimentell gefundene Intensität des von Quarz zerstreuten Lichtes[3]) als 1 bezeichnet ist.

Der experimentell gefundene Wert[4]) ist:

$$J_{\text{NaCl, exper.}} = 0{,}69.$$

Für Quarz bekommen wir

$$J_{\text{Quarz, theor.}} = 1{,}32.$$

Man sieht also, daß zwischen den theoretischen und experimentellen Werten eine Nichtübereinstimmung bleibt, welche die Versuchsfehler übertrifft.

Es ist jedoch zu bemerken, daß das theoretische Intensitätsverhältnis für Steinsalz und Quarz 0,79 mit dem experimentell gefundenen 0,69, der ja gerade unmittelbar gemessen wurde, ziemlich gut übereinstimmt.

Infolge der ungenügenden Zahl der untersuchten Kristalle ist es unserer Meinung nach noch unmöglich, irgendwelche Schlüsse daraus zu ziehen.

Moskau, Forschungsinstitut für Physik an der I. Universität, Abteilung für Optik, Februar 1932.

---

[1]) F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik.
[2]) W. Voigt, Wied. Ann. **35**, 642, 1888.
[3]) Gr. Landsberg u. K. Wulfson, ZS. f. Phys. **58**, 95, 1929.
[4]) Gr. Landsberg u. S. L. Mandelstam, ebenda **73**, 502, 1931.

Über das Weisssche molekulare Feld.

Von **Kotarô Honda** in Sendai (Japan).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1932.)

Der Gedanke eines molekularen Feldes, den P. Weiss[1]) zur Erklärung des Ferromagnetismus auf Grund der Langevinschen Theorie paramagnetischer Gase herangezogen hat, birgt in sich selbst eine Reihe von Schwierigkeiten. Darauf ist auch schon von verschiedenen Physikern[2]) hingewiesen worden; Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, zu zeigen, daß die Annahme des molekularen Feldes unhaltbar ist.

1. Nach P. Weiss ist selbst im unmagnetisierten Zustand eines ferromagnetischen Körpers jedes Elementargebiet in seinem Innern durch das außerordentlich starke molekulare Feld bis zu der der Temperatur entsprechenden Sättigung magnetisiert. Da aber der Körper aus einer sehr großen Anzahl kleiner Kristallite besteht, deren Elementargebiete durch das molekulare Feld stark magnetisiert, aber gleichförmig über alle Richtungen verteilt sind, so verschwindet die Magnetisierung des Körpers als Ganzen.

Ferner nimmt Weiss an, daß das molekulare Feld H_m der Magnetisierungsintensität der Elementargebiete — „der spontanen Magnetisierung" — proportional ist, d. h.

$$H_m = N I_t, \tag{1}$$

wo I_t den Sättigungswert der Magnetisierung bei der Temperatur t bedeutet und N die Proportionalitätskonstante. Dabei ist immer zu beachten, daß im unmagnetischen Zustand die Resultierende der elementaren molekularen Felder in jeder Richtung stets Null ist. Nach P. Weiss beträgt die Intensität des molekularen Feldes mehrere Millionen Gauß und ist also, verglichen mit einem gewöhnlichen äußeren Magnetfeld, außerordentlich stark. Die Richtung dieses molekularen Feldes muß in jedem elementaren Raumteil eine bestimmte Beziehung zur Kristallstruktur oder der Richtung des Raumgitters des Kristalls haben.

---

[1]) P. Weiss, Arch. des Sci. **31**, 401, 1911; **37**, 105, 201, 1914.

[2]) K. Honda, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **7**, 53, 1918; ZS. f. Phys. **63**, 141, 1930; N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **64**, 559, 1930.

In der Theorie des Ferromagnetismus, die von J. Okubo und K. Honda[1]) vorgeschlagen wurde, bildet ebenfalls spontane Magnetisierung derselben Art wie bei Weiss die Grundlage ihrer Theorie; der Unterschied liegt nur darin, daß, während von Weiss das außerordentlich starke molekulare Feld angenommen wird, sie nur die gegenseitige magnetische Wechselwirkung benachbarter Pole berücksichtigen. Für einen Eisenkristall sind sehr wahrscheinlich die Achsenrichtungen des köperzentrierten kubischen Gitters die Richtungen der spontanen Magnetisierung der Elementarteilchen, da, wie aus Fig. 1 hervorgeht, diese Anordnung der Molekularmagnete ein Minimum der potentiellen Energie besitzt.

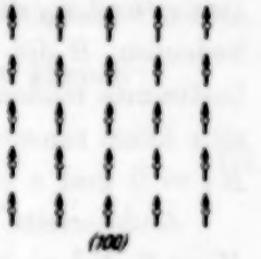


Fig. 1. Eisenkristall.

Wenn nach der Weisschen Theorie in jedem Elementargebiet ein molekulares Feld, das so groß ist, wie wir oben angaben, in einer bestimmten Richtung in bezug auf die Kristallachsen herrscht, so läßt sich der Barkhauseneffekt sehr schwer erklären; nämlich das plötzliche Umschlagen elementarer Gruppen von Molekularmagneten infolge einer kleinen Änderung des Magnetfeldes; nach unserer Theorie ist dagegen diese Erscheinung leicht verständlich, weil der Widerstand, der von der gegenseitigen magnetischen Kraft zwischen benachbarten Polen herrührt, nur gering ist.

Wird ein äußeres Magnetfeld H_0 angelegt, so nimmt Weiss an, daß das resultierende Feld H aus der Summe des äußeren Feldes H_0 und des inneren Feldes NI besteht:

$$H = H_0 + H_m = H_0 + NI, \tag{2}$$

wo I die wahre Magnetisierung und nicht die *elementare oder spontane Magnetisierung* I_t bedeutet. NI verschwindet für $H_0 = 0$ und ist weder in Richtung noch in Größe gleich dem molekularen Felde NI_t, dessen Richtung von Stelle zu Stelle wechselt und das nicht für $H_0 = 0$ verschwindet. So hängt dieser Ausdruck (2) gar nicht mit dem molekularen Felde NI_t oder der oben besprochenen spontanen Magnetisierung zusammen.

Bei der Anwendung des Ausdrucks (2) muß man unbedingt darauf achten, daß *H oder NI immer verschwinden, wenn das äußere Feld H_0 null wird.* Das Verschwinden von NI bedeutet jedoch nicht gleichzeitig das des molekularen Feldes in elementaren Raumteilen.

---

[1]) J. Okubo u. K. Honda, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **5**, 153, 1916; „Magnetic Properties of Matter", Berlin, Hirschwaldsche Buchhandlung und Amer. Soc. for Steel Treating, Cleveland, Ohio.

2. Die Weisssche Theorie beruht auf der Langevinschen Theorie der paramagnetischen Gase unter Verwendung des Ausdrucks (2). Sie ist daher nicht notwendig mit dem molekularen Felde NI_t oder der spontanen Magnetisierung verknüpft. Aus der Grundlage der Theorie geht klar hervor, daß diese Theorie keine irreversiblen Effekte umschließt, und daher ist der bekannte Ausdruck

$$\sigma = \sigma_0\left(\mathfrak{C}\operatorname{otg} a - \frac{1}{a}\right) \tag{3}$$

mit

$$a = \frac{\sigma_0 (H_0 + NI)}{RT}$$

(wo σ und σ_0 die induzierte und die Sättigungsmagnetisierung pro Mol bedeuten, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur sind) eine bestimmte eindeutige Funktion von H_0 und T. Nach dieser Theorie läßt sich keine remanente Magnetisierung erwarten, d. h. für $H_0 = 0$ ist auch $NI = 0$ und $a = 0$; daher muß auch σ bei jeder Temperatur Null sein.

Andererseits erhalten wir mit der *unzulässigen Annahme*, daß für $H_0 = 0$ NI nicht verschwindet und unverändert bleibt — das ist die Annahme von P. Weiss[1]) —, offenbar

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{\sigma_0 N I}{RT} \\ &= \frac{\sigma_0^2 N \varrho}{w R T} \cdot \frac{\sigma}{\sigma_0} . \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Hieraus in Verbindung mit Gleichung (3) leitete Weiss seine Theorie „der spontanen Magnetisierung" ab und erhielt die bekannten Beziehungen, die die Abhängigkeit dieser Magnetisierung von der Temperatur wiedergeben. Da seine Theorie auf dieser falschen Annahme beruht, kann sie nicht gültig sein. Denn man dürfte aus seiner Theorie die remanente oder spontane Magnetisierung gar nicht erhalten, und was er als spontane Magnetisierung ansah, ist es in Wirklichkeit gar nicht und die Temperaturabhängigkeit, die er für die spontane Magnetisierung erhielt, ist in Wirklichkeit die einer induzierten Magnetisierung. Denn wenn wir nun ohne diese unberechtigte Annahme weitergehen, so haben wir mit den Weissschen Bezeichnungen

$$\begin{aligned} a &= \frac{\sigma_0 (H_0 + NI)}{RT} \\ &= \frac{\sigma_0 (w H_0 + N \varrho \sigma)}{w R T} . \end{aligned}$$

[1]) l. c.

Am kritischen Punkt Θ ist a_Θ sehr klein; daher gilt

$$\frac{\sigma_\Theta}{\sigma_0} = \frac{1}{3} a_\Theta = \frac{(wH_0 + N\varrho\sigma_\Theta)\sigma_0}{3wR\Theta},$$

$$\frac{T}{\Theta} = \frac{3\sigma}{a\sigma_0} \cdot \frac{1 + \dfrac{wH_0}{N\varrho\sigma}}{1 + \dfrac{wH_0}{N\varrho\sigma_\Theta}}.$$

Dies ist offensichtlich eine Beziehung, die die Abhängigkeit der *induzierten Magnetisierung* von der Temperatur wiedergibt. Nun ist im allgemeinen $\frac{wH_0}{N\varrho\sigma}$ sehr klein gegen Eins, außer in der Nähe des kritischen Punktes, so daß wir diese Gleichung auch in der Form schreiben können:

$$\frac{T}{\Theta} = \frac{3\sigma}{a\sigma_0} \frac{1}{1 + \dfrac{wH_0}{N\varrho\sigma_\Theta}}. \tag{5}$$

Nimmt man also an, daß der Quotient $\frac{wH_0}{N\varrho\sigma_\Theta}$ gegen Eins vernachlässigt werden kann, so reduziert sich diese Gleichung (5) auf die Weisssche Gleichung für korrespondierende Zustände und die Beziehung zwischen induzierter Magnetisierung und Temperatur wird unabhängig von der Natur des Stoffes; exakt ist das aber nicht der Fall. Nehmen wir z. B. für Eisen $H_0 = 1000$ und $\sigma_\Theta = 7$ ($I = 1$), so wird der betrachtete Quotient[1]) ungefähr gleich 0,17. Wir sehen also, daß die von Weiss für korrespondierende Zustände vorgeschlagene Beziehung nur näherungsweise gilt.

Dieselbe Bemerkung über spontane Magnetisierung gilt auch für die Heisenbergsche Theorie[2]). Seine Theorie benutzt keine irreversiblen Vorgänge, so daß sich aus seiner Theorie keine remanente oder spontane Magnetisierung erwarten läßt; aber in seinem Ergebnis [seine Gleichung (22)] verschwindet die Magnetisierung nicht für $H = 0$. Dies Ergebnis entsteht wahrscheinlich durch die Vernachlässigung kleiner Glieder bei der Abschätzung seines Ausdrucks S. In seiner Rechnung vernachlässigt er das Glied $\frac{\partial}{\partial\alpha} \log F$, das aber für kleine Werte von H sehr wichtig wird und gegen $\frac{\partial}{\partial\alpha} \log \sum$ nicht vernachlässigt werden darf.

[1]) Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **4**, 261, 1915. ($N = 5900$.)
[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.

T. Hirone hat S für einen kleinen Wert von α folgendermaßen berechnet:

$$S = \sum_{s=0}^{n} \sum_{m=-s}^{s} f_\sigma e^{\alpha m + \beta \frac{s^2}{2n} - \beta^2 \frac{s^2(4n^2 - s^2)}{8n^3 z}}$$

$$= \sum_{s=0}^{n} \sum_{m=-s}^{s} e^{\alpha m} f_\sigma g(s)$$

$$= \sum_{s=0}^{n} \frac{e^{\alpha(s+1)} - e^{-\alpha s}}{e^\alpha - 1} \cdot f_\sigma g(s)$$

$$= \frac{1}{\mathfrak{Sin}\frac{\alpha}{2}} \sum_{s=0}^{n} \mathfrak{Sin}\,\alpha\left(s + \frac{1}{2}\right) \cdot f_\sigma g(s),$$

$$\bar{m} = \frac{\partial \log S}{\partial \alpha} = -\frac{1}{2}\mathfrak{Cotg}\frac{\alpha}{2} + \frac{\sum_{s=0}^{n} (s + \frac{1}{2})\mathfrak{Cof}\,\alpha(s + \frac{1}{2}) f_\sigma g(s)}{\sum_{s=0}^{n} \mathfrak{Sin}\,\alpha(s + \frac{1}{2}) \cdot f_\sigma g(s)}.$$

Ist α sehr klein, so ist das erste Glied $-\frac{1}{\alpha}$. $f_\sigma g(s)$ hat ein scharfes Maximum bei $s = s_0$ und daher gilt

$$\text{zweites Glied} = \frac{(s_0 + \frac{1}{2})\mathfrak{Cof}\,\alpha(s_0 + \frac{1}{2}) \sum_{s=s_0-\tau}^{s_0+\tau} f_\sigma g(s)}{\mathfrak{Sin}\,\alpha(s_0 + \frac{1}{2}) \sum_{s=s_0-\tau}^{s_0+\tau} f_\sigma g(s)}$$

$$= (s_0 + \tfrac{1}{2})\mathfrak{Cotg}\,\alpha(s_0 + \tfrac{1}{2})$$

$$= \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{3}\left(s_0 + \frac{1}{2}\right)^2 \alpha = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{3} s_0^2 \alpha,$$

$$\sigma = \frac{\bar{m}}{n} = \frac{2}{3} s_0^2 \frac{\mu}{kT} H.$$

Wir haben also $\sigma = 0$ für $H = 0$. Wie zu erwarten war, gibt es keine remanente oder spontane Magnetisierung.

Vor kurzem haben T. Hirone und T. Hikosaka[1]) die Heisenbergsche Theorie noch einmal durchgerechnet, ohne eine spezielle Form der Funktion für die Termverteilung anzunehmen und haben einen exakten Ausdruck für die Magnetisierung σ gefunden. Dieser Ausdruck ist eine eindeutige Funktion von H und T und verschwindet immer für $H = 0$.

---

[1]) T. Hirone u. T. Hikosaka, ZS. f. Phys. **73**, 62, 1931.

Es kann also mit dieser Theorie keine remanente oder spontane Magnetisierung verbunden sein. Auch hier ist wieder die Temperaturabhängigkeit, die sie erhielten, in Wirklichkeit die einer induzierten Magnetisierung.

3. Die Versuche haben ergeben, daß die spezifische Wärme eines ferromagnetischen Körpers bei hohen Temperaturen mit steigender Temperatur zunächst langsam und dann schnell zunimmt, um bei sehr starker Annäherung an den kritischen Punkt, wo die Magnetisierung fast verschwindet, wieder sehr schnell abzunehmen; dann steigt sie wieder allmählich (vgl. Fig. 2). Weiss erklärte diese Veränderlichkeit der spezifischen Wärme als die Änderung der magnetischen Energie und behauptete, gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch gefunden zu haben. Meiner Ansicht nach ist aber diese Übereinstimmung nur eine scheinbare und seine Erklärung kann nicht richtig sein, wie im folgenden gezeigt werden soll[1]).

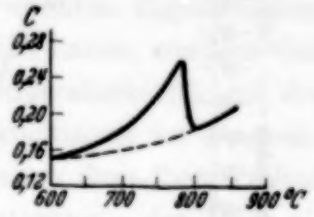


Fig. 2. Eisen.

Wir wollen die spezifische Wärme einer ferromagnetischen Substanz mit und ohne angelegtes Magnetfeld betrachten. Dann besteht die innere Energie pro Volumeneinheit aus zwei Gliedern, der magnetischen und nichtmagnetischen Energie. Die Magnetisierungsenergie ist gegeben durch

$$\int_0^I H\,dI = \int_0^I (H_0 + N I)\,dI$$
$$= H_0 I + \tfrac{1}{2} N I^2,$$

und ohne das magnetische Feld ist die Energie der spontanen Magnetisierung gegeben durch

$$-\tfrac{1}{2}\sum M H_m = -\tfrac{1}{2} H_m I$$
$$= -\tfrac{1}{2} N I^2.$$

Ist also u die innere nicht-magnetische Energie, so ist die spezifische Wärme mit und ohne Magnetfeld gegeben durch

$$c_1 = \frac{1}{\varrho}\frac{du}{dT} + \frac{1}{\varrho}(H_0 + N I)\frac{dI}{dT}$$

und

$$c_2 = \frac{1}{\varrho}\frac{du}{dT} - \frac{1}{\varrho} N I \frac{dI}{dT},$$

wo ϱ die Dichte der Substanz bedeutet.

---

[1]) K. Honda, „Magnetic Properties of Matter", S. 192–194.

Da beim Erhitzen $\frac{dI}{dT}$ immer negativ ist, muß c_1 um ein Beträchtliches kleiner sein als c_2, wobei der Unterschied mit steigender Temperatur wächst. Führen wir also die thermische Analyse mit und ohne Magnetfeld aus, so muß die Wärmeaufnahme (oder Abgabe) beim Erhitzen (oder Abkühlen) über das kritische Gebiet, die den spezifischen Wärmen c_1 und c_2

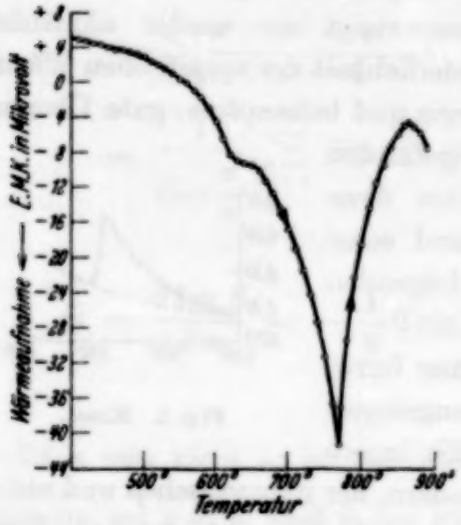


Fig. 3 a. Eisen.
Mit Feld.

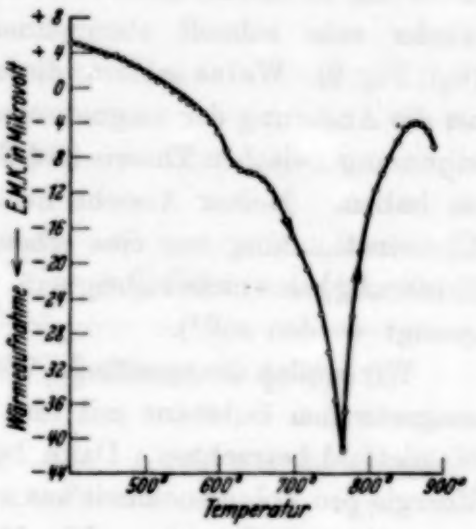


Fig. 3 b. Eisen.
Ohne Feld.

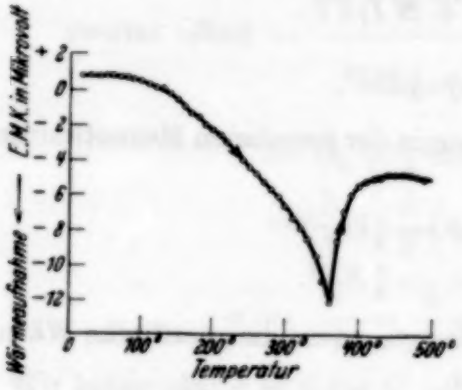


Fig. 4 a. Nickel.
Mit Feld.

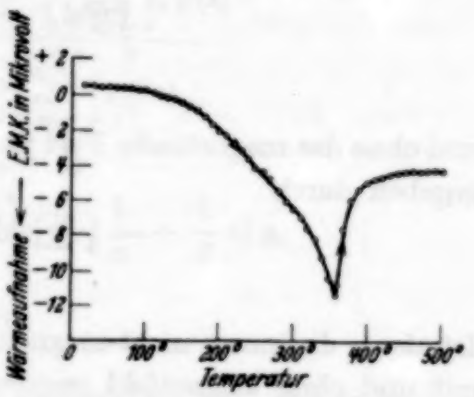


Fig. 4 b. Nickel.
Ohne Feld.

proportional ist, in diesen beiden Fällen erheblich voneinander verschieden sein. Beobachtet wurde aber (vgl. Fig. 3 und 4), daß die Wärmeaufnahme beim Erhitzen durch den Einfluß des Magnetfeldes nicht wesentlich geändert wurde. Es muß also der zweite, magnetische Teil in c_1 oder c_2 sehr klein gegenüber dem ersten Glied sein; das bedeutet, daß es kein molekulares Feld von so enormer Größe geben kann, wie P. Weiss es angenommen hat.

Meiner Ansicht nach rührt die anomale Änderung der spezifischen Wärme bei Annäherung an den kritischen Punkt hauptsächlich von einer Änderung des ersten Gliedes her, d. h. von der inneren Änderung, die in den Atomen selbst allmählich vor sich geht, während die Änderung der magnetischen Energie nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtänderung ausmacht. Bekanntlich bedingt diese innere Änderung entsprechende Änderungen anderer physikalischer Eigenschaften[1]), wie der Magnetisierbarkeit, des elektrischen Widerstandes, der thermischen Ausdehnung usw., wobei die Änderung der spezifischen Wärme nur eine der verschiedenen Auswirkungen der inneren Änderung ist. Es sei hier bemerkt, daß die spezifische Wärme eine Größe ist, die nicht direkt mit den oben erwähnten Eigenschaften verglichen werden kann, wie viele Physiker geglaubt haben, sondern daß jenen der Wärmeinhalt entspricht, und deren Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme. So hat z. B. der Temperaturkoeffizient der Magnetisierbarkeit in Abhängigkeit von der Temperatur genau denselben Verlauf wie die spezifische Wärme, obgleich die Temperaturkurve der Magnetisierbarkeit einen leicht gekrümmten Verlauf hat und keine Unstetigkeitsstelle zeigt. Aus dieser Betrachtung geht leicht hervor, daß der Gedanke von P. Weiss, die spezifische Wärme sollte am kritischen Punkt einen wahrhaft unstetigen Abfall erleiden, nicht richtig sein kann.

4. Der magneto-kalorische Effekt ist eine reversible Erscheinung, die die Magnetisierung oder Entmagnetisierung einer ferromagnetischen Substanz bei ihrem Erhitzen oder Abkühlen begleitet, und unterscheidet sich offensichtlich von der irreversiblen Erwärmung bei der Magnetisierung[2]). P. Weiss und R. Forrer[3]) führten eine genaue Bestimmung des magneto-kalorischen Effekts bei verschiedenen hohen Temperaturen am Nickel aus und versuchten, ihn mit Hilfe der Theorie des molekularen Feldes zu erklären; ihre Vergleichsmethode scheint mir aber unzuverlässig zu sein.

Den Ausdruck für die reversible Temperaturänderung durch Magnetisierung kann man leicht aus den thermodynamischen Prinzipien ableiten[4]). Der Zustand einer magnetischen Substanz, die sich in einem Magnetfeld befindet, ist allgemein gegeben durch die Temperatur T, den Druck p und die magnetische Feldstärke H. Betrachten wir den speziellen Fall, daß p konstant gehalten wird, so haben wir als unabhängige Variable T und H.

[1]) K. Honda, ZS. f. Phys. **63**, 141, 1930.
[2]) K. Honda, J. Okubo u. T. Hirone, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **18**, 409, 1929.
[3]) P. Weiss u. R. Forrer, Ann. de phys. **5**, 153, 1926.
[4]) Magnetic Properties of Matter, S. 43.

Nach dem ersten Hauptsatz haben wir

$$dU = dQ + dW;$$

wir können aber auch schreiben:

$$dQ = Q_1 dT + Q_2 dH,$$
$$dW = W_1 dT + W_2 dH,$$

also

$$dU = (Q_1 + W_1)\, dT + (Q_2 + W_2)\, dH.$$

Aus der Bedingung, daß dU ein vollständiges Differential sein muß, folgt

$$\frac{\partial Q_1}{\partial H} - \frac{\partial Q_2}{\partial T} = \frac{\partial W_2}{\partial T} - \frac{\partial W_1}{\partial H}. \tag{6}$$

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik liefert:

$$dS = dQ/T = \frac{Q_1}{T} dT + \frac{Q_2}{T} dH.$$

Aus der Bedingung, daß dS ein vollständiges Differential sein soll, folgt

$$\frac{1}{T}\frac{\partial Q_1}{\partial H} = \frac{1}{T^2}\left(T\frac{\partial Q_2}{\partial T} - Q_2\right)$$

oder

$$Q_2 = T\left(\frac{\partial Q_2}{\partial T} - \frac{\partial Q_1}{\partial H}\right),$$

und nach (6)

$$Q_2 = T\left(\frac{\partial W_1}{\partial H} - \frac{\partial W_2}{\partial T}\right). \tag{7}$$

Nun ist

$$\begin{aligned} dW &= p\,dv + vH\,dI \\ &= p\left(\frac{\partial v}{\partial H} dH + \frac{\partial v}{\partial T} dT\right) + vH\left(\frac{\partial I}{\partial H} dH + \frac{\partial I}{\partial T} dT\right) \\ &= \left(p\frac{\partial v}{\partial T} + vH\frac{\partial I}{\partial T}\right) dT + \left(p\frac{\partial v}{\partial H} + vH\frac{\partial I}{\partial H}\right) dH \\ &= \overline{W}_1 dT + \overline{W}_2 dH, \end{aligned}$$

also

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial W_1}{\partial H} &= p\frac{\partial^2 v}{\partial H\,\partial T} + v\frac{\partial I}{\partial T} + vH\frac{\partial^2 I}{\partial H\,\partial T} + H\frac{\partial v}{\partial H}\frac{\partial I}{\partial T}, \\ \frac{\partial W_2}{\partial T} &= p\frac{\partial^2 v}{\partial T\,\partial H} + vH\frac{\partial^2 I}{\partial T\,\partial H} + H\frac{\partial v}{\partial T}\frac{\partial I}{\partial H}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Wir erhalten also aus (7) und (8)

$$Q_2 = \left(\frac{\partial Q}{\partial H}\right)_T = T\left(v\frac{\partial I}{\partial T} + H\frac{\partial v}{\partial H}\frac{\partial I}{\partial T} - H\frac{\partial v}{\partial T}\frac{\partial I}{\partial H}\right).$$

Da das zweite und dritte Glied dieses Ausdrucks klein gegen das erste sind, können wir diese Beziehung vereinfachen und schreiben:

$$\frac{\partial Q}{\partial H} = v T \frac{\partial I}{\partial T}.$$

Geht die Änderung des Magnetfeldes so rasch vor sich, daß man sie als adiabatisch betrachten kann, so können wir schreiben:

$$\delta Q = -c \varrho v \delta T,$$

also

$$\delta T = -\frac{T}{c \varrho} \frac{\partial I}{\partial T} \delta H$$

oder

$$\Delta T = -\frac{T}{c \varrho} \int_0^H \frac{\partial I}{\partial T} \delta H.$$

Wenn das Feld nicht schwach ist, so ist $\frac{\partial I}{\partial T}$ fast unabhängig von H und wir haben daher

$$\Delta T = -\frac{T}{c \varrho} \frac{\partial I}{\partial T} H. \tag{9}$$

Bei den Versuchen von Weiss und Forrer wurde immer der reversible Abkühlungseffekt bei der Entmagnetisierung beobachtet, weswegen die Hysteresiswärme in die beobachteten Ergebnisse nicht eingeht. Da c, ϱ, T und $\frac{\partial I}{\partial T}$ aus ihrem Versuch bekannt sind, läßt sich die bei der Änderung des Magnetfeldes entwickelte oder aufgenommene Wärme berechnen. Die folgende Tabelle enthält die Rechnungsergebnisse sowie die beobachteten Werte.

Tabelle 1.

t^0	$H = 4000$		$H = 10\,000$	
	(ber.)	(beob.)	(ber.)	(beob.)
54°	$1{,}04^0 \cdot 10^{-2}$	$0{,}94^0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}50^0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}35^0 \cdot 10^{-2}$
104	1,63	1,34	4,07	3,43
151	2,31	1,90	5,78	4,75
216	3,51	3,22	8,78	8,05
277	6,22	5,65	15,5	14,1
301	8,28	7,60	20,7	19,0
334	15,3	14,8	38,3	35,5
345	23,0	23,4	49,6	52,0
Kritischer Punkt				
373	2,6	3,3	16,0	19,0
391	0,8	0,8	4.0	4,7
400	0,5	0,4	2,3	2,2

Diese Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und beobachteten Werten sehr befriedigend ist; es ist daher zur Erklärung des magneto-kalorischen Effekts nicht nötig, das Weisssche molekulare Feld in der Form NI_t oder das innere Feld in der Form NI einzuführen. Benutzen wir andererseits für H den Wert $H + NI$ oder $H + NI_t$, so geht diese Übereinstimmung völlig verloren.

So führen die Folgerungen, die aus Teil 1 bis 4 gezogen werden, alle zu dem wichtigen Schluß, daß die Weisssche Theorie des molekularen Feldes verschiedene Widersprüche in sich selbst enthält, und daß vom experimentellen Standpunkt die Annahme des molekularen Feldes unhaltbar ist.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über die Kernmomente der drei Bleiisotope.

Von **Hans Kopfermann** in Berlin-Dahlem.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1932.)

Es wurden die Hyperfeinstrukturen einer größeren Zahl von Pb- und einiger Pb^+-Linien untersucht. Durch Vergleichsaufnahmen mit sehr reinem Uran- bzw. Thoriumblei (Pb 206 bzw. Pb 208) konnte die Zugehörigkeit der einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten jeder Linie zu den drei Bleiisotopen (206, 207, 208) eindeutig festgestellt werden. Es ergab sich dabei, daß die Linien des Pb 206 und des Pb 208 alle einfach sind, während das Pb 207 im allgemeinen mehrere Komponenten besitzt. Die Uran- und die Thorbleikomponente sind in den meisten Linien stark gegeneinander verschoben. Die Analyse der Hyperfeinstrukturen ergab, daß Pb 207 das mechanische Moment $i = {}^1/_2$, Pb 206 und Pb 208 mit großer Wahrscheinlichkeit $i = 0$ besitzen. Die Schwerpunkte der Terme des Pb 207 lagern sich zwischen die Pb 206- und Pb 208-Terme, und zwar so, daß bei Pb^+ das schwerste Isotop am tiefsten liegt. Im Pb-Spektrum konnte die Lagenanordnung noch nicht eindeutig festgelegt werden; doch ist sie wahrscheinlich dieselbe wie im Pb^+. Die beim sukzessiven Aufbau der Bleikerne sich einlagernden Elektronen tragen nichts zum mechanischen Moment bei.

1. Die Untersuchung der Hyperfeinstruktur der Bleilinien hat für die Erforschung der Kernmomente ein besonderes Interesse, und zwar aus folgenden Gründen:

Die Impulsmomente der Kerne von Wismut 209[1]) und von Thallium 205[2]) besitzen mit Sicherheit den Wert $i = {}^9/_2$ bzw. $i = {}^1/_2$. Der abnorm hohe Wert $i = {}^9/_2$ des Wismutkerns ist im Sinne einer Theorie des Kernaufbaues so lange unverständlich, als nicht die im periodischen System vorangehenden Elemente mechanische Momente aufweisen, die den allmählichen Übergang von $i = {}^1/_2$ zu $i = {}^9/_2$ bilden.

Bisher konnte aber an keinem Element mit gerader Protonenzahl ein von Null verschiedenes Kernimpulsmoment nachgewiesen werden[3]).

Es schien also wichtig, festzustellen, wie groß das Impulsmoment des Pb 207 ist und ob die geraden Pb-Isotope, speziell das unmittelbar vor dem Wismut stehende Pb 208 ein von Null verschiedenes Moment besitzen.

---

[1]) E. Back u. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **43**, 321, 1927.

[2]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ebenda **70**, 1, 1931.

[3]) Mit Ausnahme des Stickstoffs, der sich bekanntlich auch bezüglich der Statistik anomal verhält.

Da außerdem Blei das einzige Element des periodischen Systems ist, von dem zwei Isotope, nämlich das Pb 208 und das Pb 206 von Natur aus getrennt in wägbaren Mengen existieren, so bot sich hier die Möglichkeit, neben der Hyperfeinstruktur des Gemisches, wie es im gewöhnlichen Blei vorhanden ist, die Hyperfeinstruktur vom Blei 206, dem Endprodukt der Uran-Radiumreihe und vom Blei 208, dem Endprodukt der Thoriumreihe einzeln zu untersuchen.

Wie im folgenden näher ausgeführt wird, konnte ein großer Teil der Linien des neutralen Bleiatoms und einige Pb^+-Linien auf ihre Hyperfeinstruktur untersucht werden, und zwar unter Verwendung einmal von gewöhnlichem Blei und zum anderen von Uran- bzw. Thorblei. Es gelang, die Hyperfeinstrukturkomponenten in ein Hyperfeinstrukturtermschema einzuordnen und damit die Kernmomente der drei Bleiisotope zu bestimmen[1]).

Dabei zeigte sich, daß bei gewissen Multiplettermen die Schwerpunkte der Hyperfeinstrukturterme der drei Bleiisotope eine anomal große Verschiebung gegeneinander aufweisen, während bei anderen Termen die Schwerpunkte praktisch zusammenfallen; ein Effekt, der kürzlich auch bei Thallium und Quecksilber beobachtet wurde[2]).

2. Der Spektralapparat bestand aus einem Prismenspektrographen als Vorzerleger und einem Perot-Fabry-Etalon. Für das sichtbare Gebiet wurde ein Zeissscher Dreiprismenapparat mit Glasoptik und Etalonverspiegelungen aus aufgedampften Silber benutzt, im Violetten und Ultravioletten ein Steinheilscher Zweiprismenquarzspektrograph und Etalonspiegel aus einer Silber-Aluminiumlegierung[3]). Im Violetten waren die Hochheimschen Spiegel bereits den Silberspiegeln an Reflexionsvermögen überlegen, und unterhalb 4000 Å konnten sie allein verwandt werden. Bis etwa 3000 Å erreicht man damit bei 8 mm Etalonabstand noch ein Auflösungsvermögen, welches das der großen Gitter übertrifft. Unterhalb von 2800 Å allerdings nimmt dann ihre Leistungsfähigkeit schnell ab. Auf Grund dieser Tatsache muß man also die Güte der Aufnahmen je nach dem Spektralgebiet verschieden bewerten.

---

[1]) Eine kurze Notiz über die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit erschien in den Naturwissenschaften **19**, 400, 1931; **19**, 675, 1931. Siehe auch Phys. ZS. **32**, 668, 1931; Züricher Vorträge über Kernphysik.

[2]) Siehe H. Schüler u. J. E. Keyston, l. c. und ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931.

[3]) Die Silberverspiegelungen wurden mir von Herrn Dr. Ritschl, die Silber-Aluminiumverspiegelungen von Herrn Dr. Hochheim stets in freundlicher Weise hergestellt.

Zur optischen Anregung des Bleies wurden Hohlkathodenentladungen benutzt, etwa in der Art, wie Frerichs sie zur Erzeugung einfach ionisierter Moleküle verwendet hat. In einer Hartglaskugel, die mit Ansatzrohr für ein Beobachtungsfenster und Pumpstützen versehen ist, ist mittels Planschliff von oben durch einen breiten Glasansatz ein unten geschlossenes, oben offenes Neusilberrohr eingesetzt (siehe Fig. 1). Am unteren Rohrende befindet sich in horizontaler Lage ein metallischer Hohlzylinder, dessen innere Wandung mit Blei verkleidet ist. Seitlich ist eine Anode eingekittet; der Hohlzylinder wird als Kathode benutzt. Er ist von oben her durch das Neusilberrohr sowohl mit Wasser als auch mit flüssiger Luft kühlbar. Die Kugel wird mit einem Edelgas von einigen Millimetern Druck gefüllt, das durch ständiges Zirkulieren über geeignete Reinigungsmittel sehr sauber gehalten werden kann. Meistens wurde Helium verwendet.

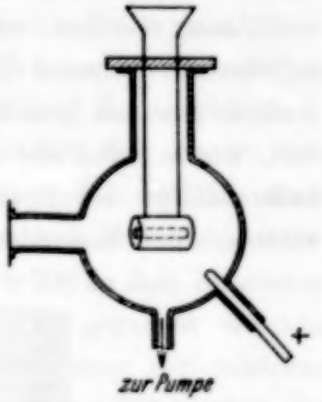


Fig. 1. Lichtquelle.

Für die Erzeugung des Spektrums von gewöhnlichem Blei wurde einfach ein gut gereinigtes Bleirohr in den Hohlzylinder eingepaßt. Da von den anderen Bleisorten nur 1 g Uranblei vom Atomgewicht 206,06 und 100 mg Thoriumblei vom Atomgewicht 207,9 in Form von Bleichlorid zur Verfügung standen[1]), so mußten besondere Vorsichtsmaßnahmen zur Erhaltung bzw. Wiedergewinnung der kostbaren Substanzen getroffen werden. Deswegen war der Hohlzylinder der Uran- bzw. Thorbleilampe aus Kruppschem V IIa-Stahl gemacht, der bekanntlich von Salpetersäure nicht angegriffen wird. Die Wandung des Kanals wurde mittels Elektrolyse aus einer wässerigen Uran- bzw. Thorbleichloridlösung mit einer dünnen Schicht metallischen Bleies überzogen. Das Äußere des Zylinders war während dieses Vorgangs mit einer Zaponlackhaut überzogen, um zu verhindern, daß sich dort Blei niederschlägt. Ehe der Zylinder dann in die Kugel eingesetzt wurde, wurde die Lackhaut entfernt. Während des Betriebes der Lampe wurde die Kathode mit flüssiger Luft gekühlt, um ein stärkeres Verdampfen des Bleies aus dem Kanalrohr heraus zu verhindern[2]). Nach Vollendung der Aufnahmen konnte dann das Blei mit Salpetersäure wieder abgelöst und in reiner Form zurückgewonnen werden. Es genügen

[1]) Die Substanzen wurden mir von Herrn Prof. Fajans und Herrn Dr. W. Kuhn zur Verfügung gestellt, wofür ich den beiden Herren auch an dieser Stelle bestens danke.

[2]) Die Lampe mit gewöhnlichem Blei wurde nur mit Wasser gekühlt.

bei einiger Vorsicht wenige Milligramm, um die nötigen Aufnahmen zu machen.

Von Zeit zu Zeit mußten die Pb-Schichten erneuert werden, da sie sich beim Betrieb langsam mit einer Oxydhaut überziehen, die ein stärkeres Zerstäuben verhindert. Auch die sorgfältigsten Reinigungsmaßnahmen schützten auf die Dauer nicht vor Oxydbildung.

Die Identifizierung der verschiedenen Isotopenlinien innerhalb einer Hyperfeinstruktur geschah nun auf folgende Weise: vor der Spektralanordnung standen drei Lampen, von denen je eine mit Uran- bzw. Thorblei gefüllt war, während die dritte das gewöhnliche Blei enthielt. Wenn durch Aufnahmen mit gewöhnlichem Blei die Struktur einer Linie festgestellt war, wurde mit Hilfe einer Spaltblende, die einmal die rechte, einmal die linke Hälfte des Spaltes freigab, auf ein und dieselbe Platte bei unverschobener Kassettenstellung das Spektrum des Uran- bzw. des Thor-

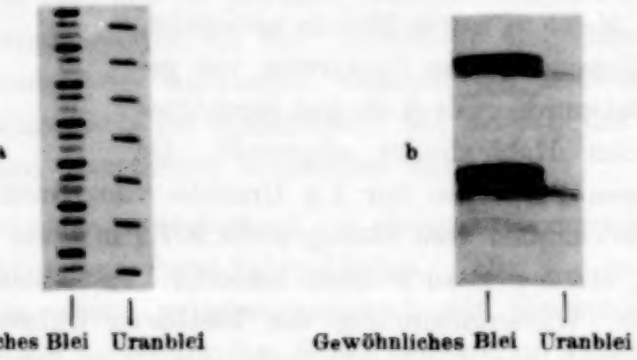


Fig. 2.

a) Hyperfeinstrukturaufnahme der Linie $\lambda = 4245$ Å, links bei Belichtung mit gewöhnlichem Blei, rechts mit Uranblei.

b) Dasselbe für die Linie $\lambda = 4058$ Å (die vierte schwache Komponente im Spektrum des gewöhnlichen Bleies ist auf der Reproduktion nicht mehr zu sehen).

bleies neben die Linien des gewöhnlichen Bleies photographiert. So war es möglich, ohne Zusatzmessungen (etwa Messung der Intensitäten), die immer einen gewissen Unsicherheitsfaktor in sich tragen, *unmittelbar* festzustellen, welche der Komponenten den verschiedenen Pb-Isotopen zuzuordnen sei.

3. Die Aufnahmen mit Uran- bzw. Thorblei zeigen eine vollkommen andere Struktur als die des gewöhnlichen Bleies. Alle Linien, die bei Verwendung des Bleigemisches aus mehreren Komponenten bestehen, haben bei Belichtung mit Uranblei bzw. mit Thorblei nur je *eine* Komponente. Der Vergleich der Aufnahmen zeigt, daß dem Pb 207 meist *mehrere* Komponenten zuzuordnen sind. Die Uranblei- und die Thorbleikomponente

fallen im allgemeinen nicht zusammen, sondern weisen eine Verschiebung gegeneinander auf, die bei den Linien des normalen Pb bis zu 0,1 cm^{-1}, beim Pb^+ bis zu 0,3 cm^{-1} beträgt.

Als Beispiele zeigen Fig. 2a und b Aufnahmen der Linie $\lambda = 4245$ Å und $\lambda = 4058$ Å mit gewöhnlichem Blei und Uranblei nach der oben beschriebenen Methode.

Nach Aston ist das Massenmischungsverhältnis der drei Isotope Pb 206 : Pb 207 : Pb 208 = 4 : 3 : 7. An den Bleilinien, an denen keine Überlagerungen der Komponenten des Pb 207 über die Uran- und Thorbleikomponente stattfinden, ist nach vorläufigen Intensitätsmessungen dieses Verhältnis genügend erfüllt (siehe z. B. $\lambda = 4245$ Å des Pb)[1]).

Bei Überbelichtung der Uranbleiaufnahmen kamen neben der Pb 206-Komponente noch schwach die Linien des Pb 207 und — gerade eben sichtbar — die Thorbleikomponente (Pb 208) heraus. Genaue Intensitätsmessungen, die den Prozentgehalt an Pb 207 und Pb 208 in dem benutzten Uranblei anzugeben gestattet hätten, sind noch nicht gemacht worden; doch dürfte der Prozentgehalt an Pb 208 nach Schätzung der relativen Intensitäten nicht mehr als 5% betragen. Die Intensitätssumme der Komponenten des Pb 207 relativ zur Uranbleilinie beträgt höchstens 10%. Die prozentual große Intensität der Pb 207-Linien gegenüber der Stärke des Pb 208 in den Uranbleiaufnahmen zeigt, daß es sich nicht einfach um eine Verunreinigung des Uranbleies mit gewöhnlichem Blei handelt, da ja im gewöhnlichen Blei die Thorbleikomponente bei weitem die stärkste ist, sondern um das schon bekannte gekoppelte Auftreten von Pb 207 mit Uranblei[2]).

Aston[3]) fand nämlich im Massenspektrogramm eines Uranbleipräparats von ähnlicher Reinheit wie das hier verwandte ein Massenmischungsverhältnis von 86,6 : 9,3 : 3,9 für die Pb-Isotope 206, 207 und 208. Auf Grund dieses relativ hohen Prozentsatzes an Pb 207 hält er es für so gut wie erwiesen, daß das Isotop 207 mit dem Actiniumblei identisch ist und daß die Actiniumreihe ihren Ursprung in einem ungeradzahligen Uranisotop hat, ein Sachverhalt, der schon von anderen Forschern vermutet wurde.

Der Astonsche Befund am Uranblei wird also hier mit einer völlig anderen Methode bestätigt.

---

[1]) Es handelt sich dabei um Kombinationen zwischen hoch angeregten Termen des Pb^+-Spektrums, an denen man bei den verwendeten Stromstärken noch keine merkbare Selbstabsorption zu erwarten hat, die das Intensitätsverhältnis der Komponenten verfälschen könnte.

[2]) Worauf mich Herr Prof. Hahn freundlichst aufmerksam gemacht hat.

[3]) F. W. Aston, Nature 3. März 1929.

Genauere spektroskopische Untersuchungen bezüglich der Reinheit des Thoriumbleipräparats stehen noch aus.

Für die Analyse der Bleihyperfeinstrukturen ist die relativ zum Pb 208 große Intensität der Pb 207-Komponenten bei Aufnahmen mit Uranblei insofern von Bedeutung, als solche Aufnahmen es ermöglichen, Pb 207-Komponenten, die im Spektrum des gewöhnlichen Bleies durch die Thorbleilinie verdeckt werden, zu erkennen (siehe z. B. die Linie $\lambda = 4058$ Å).

4. Zunächst wurde das Spektrum des *normalen* Bleiatoms untersucht, dessen Multiplettermschema in Fig. 3 wiedergegeben ist. Die tiefsten Terme des Pb entsprechen dem Zusammenwirken zweier äquivalenter

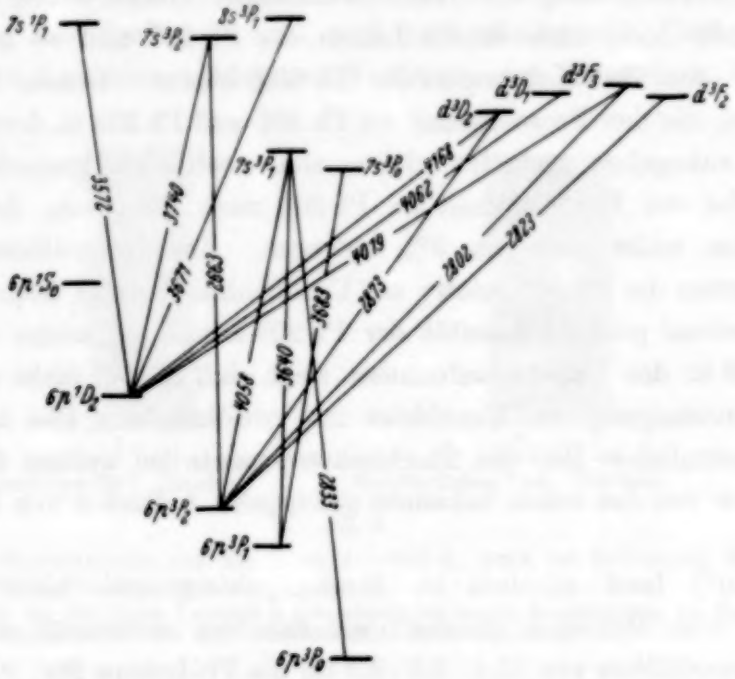


Fig. 3. Multiplettermschema des Pb-Spektrums.

6 p-Elektronen. Die ersten angeregten Zustände haben Elektronenkonfigurationen, bei denen ein Elektron in der 6 p-Bahn verbleibt, während das andere entweder in einer 7 s- oder einer 6 d-Bahn angeregt ist. Die Kombinationen dieser Niveaus mit den Grundzuständen liegen zum größeren Teil im nahen Ultraviolett und können mit der verwendeten Spektralanordnung gerade noch aufgelöst werden.

In Tabelle 1 sind die Komponentenabstände aller analysierten Pb-Linien angegeben, und zwar so, daß $\Delta\nu_1$ jeweils den Abstand der beiden langwelligsten Komponenten bedeutet.

Tabelle 1.

Komponentenabstände $\Delta\nu_i$ der untersuchten Pb-*Linien in* cm^{-1}.

λ	Übergang	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$
4168	$6d\,^3D_2 - 6p\,^1D_2$	0,061	—	—	—
4062	$6d\,^3D_1 - 6p\,^1D_2$	0,054	0,062	0,091	—
4058	$7s\,^3P_1 - 6p\,^3P_2$	0,132	0,089	0,218	—
4019	$6d\,^3F_3 - 6p\,^1D_2$	0,063	—	—	—
3740	$7s\,^3P_2 - 6p\,^1D_2$	0,088	—	—	—
3683	$7s\,^3P_0 - 6p\,^3P_1$	0,051	0,084	—	—
3672	$8s\,^3P_1 - 6p\,^1D_2$	0,136	0,080	0,1(?)	—
3640	$7s\,^3P_1 - 6p\,^3P_1$	0,117	0,221	0,087	0,129
3573	$7s\,^1P_1 - 6p\,^1D_2$	0,071	—	—	—
2873	$6d\,^3D_2 - 6p\,^3P_2$	0,203	0,056	0,217	—
2833	$7s\,^3P_1 - 6p\,^3P_0$	0,260	0,083	0,098	—
2823	$6d\,^3F_2 - 6p\,^3P_2$	0,113	0,055	0,182	—
2802	$6d\,^3F_2 - 6p\,^3P_2$	0,215	$\sim$ 0,06	—	—
2663	$7s\,^3P_2 - 6p\,^3P_2$	0,079	—	—	—
2614	$6d\,^3F_2 - 6p\,^3P_1$	$\sim$ 0,05	—	—	—

5. Im einzelnen zeigen nun die verschiedenen Linien folgendes Aussehen:

a) $\lambda = 2833$ Å ($7s\,^3P_1 - 6p\,^3P_0$). Die Linie ist der einzige zum Grundzustand des Pb-Atoms gehende Übergang, dessen Hyperfeinstruktur ausgemessen werden konnte. Alle anderen Resonanzlinien liegen so weit im Ultraviolett, daß dort wegen mangelnden Reflexionsvermögens der Etalonspiegel keine genügend scharfen Interferenzen erzeugt werden konnten. Bei $\lambda = 2833$ Å reichte die Auflösung aus, um mit Sicherheit vier Komponenten zu beobachten. U und T sind (vgl. Fig. 4a), wie Vergleichsaufnahmen mit Uran- bzw. Thorblei zeigen, die Komponente des Pb 206 bzw. des Pb 208. Es bleiben also a und b für das Pb 207. Die relativen Intensitäten der vier Komponenten ändern sich stark mit der Stromstärke in der Lampe, d. h. mit der Stärke der Zerstäubung des Bleies. b wird relativ am wenigsten durch Selbstabsorption geschwächt. Bei hoher Stromdichte zeigen U und T sogar deutliche Selbstumkehr. Es wurden deshalb Aufnahmen bei möglichst niedrigem Strom gemacht. Dann war b sichtlich schwächer als a; wenn bei geeignetem Etalonabstand a und b aus benachbarten Ordnungen aufeinander gelegt wurden, war ihre Intensitätssumme fast gleich der von U. Entsprechend dem Massenmischungsverhältnis von Pb 206 : Pb 207 sollten sich $U : (a + b)$ verhalten wie 4 : 3, was qualitativ mit obigem Befund gut übereinstimmt. Man kann mit einiger Sicherheit also sagen, daß eine dritte Komponente in der Stärke von a oder b, die etwa durch U oder T verdeckt ist, nicht existiert. Da der Zustand $6p\,^3P_0$ wegen $j = 0$ nicht aufspalten kann, so kommt man in Übereinstimmung mit der Beobachtung, wenn man annimmt, daß $7s\,^3P_1$ des Pb 207 zweifach aufspaltet, wodurch ein mechanisches Moment des Pb 207 von $i = {}^1/_2$ nahegelegt wird. Die Aufspaltung des $7s\,^3P_1$-Termes ergibt sich aus dem Abstand der Komponenten a und b zu 0,441 cm^{-1}. Fig. 4b zeigt das so gedeutete Hyperfeinstrukturtermschema des Übergangs für Pb 207 mit den Gesamtquantenzahlen f. Die Intensitäten von a und b müssen sich demnach wie 2 : 1 verhalten.

Auf die Uran- und Thorbleiübergänge wird erst später eingegangen werden.

b) $\lambda = 3640$ Å ($7s\,^3P_1 - 6p\,^3P_1$). Die Linie zeigt fünf gut aufgelöste Komponenten. U und T sind wieder Uran- und Thorbleikomponenten. So bleiben a, c und d für Pb 207. Unter der Annahme von $i = {}^1/_2$ müssen sowohl

oberer als unterer Term des Übergangs bei Pb 207 zweifach aufspalten. Der Abstand der Komponenten a und c beträgt 0,438 cm^{-1}, stellt also in guter Übereinstimmung mit der Analyse von $\lambda = 2833$ Å die Aufspaltung des $7s\,^3P_1$-Niveaus dar. Der Abstand $c \leftrightarrow d$ von 0,117 cm^{-1} ist dann die Aufspaltung des $6p\,^3P_1$-Zustandes. In Fig. 5b wird das Termschema des Übergangs für Pb 207, in Fig. 5a das sich daraus ergebende Aufspaltungsbild wiedergegeben. Bis auf die Komponente b, die zu nahe neben T liegt, stimmt das theoretische Bild mit der Beobachtung überein, falls man annimmt, daß der $6p\,^3P_1$-Zustand verkehrte Hyperfeinstrukturniveaus hat. Die Intensitäten der einzelnen Übergänge verhalten sich dann $a : b : c : d = 5 : 1 : 1 : 2$, was qualitativ gut erfüllt ist.

c) Die dritte Linie, die $7s\,^3P_1$ zum Anfangszustand hat, ist $\lambda = 4058$ Å ($7s\,^3P_1 - 6p\,^3P_2$). Sie ist vierfach (siehe Fig. 6a). b und c erweisen sich als

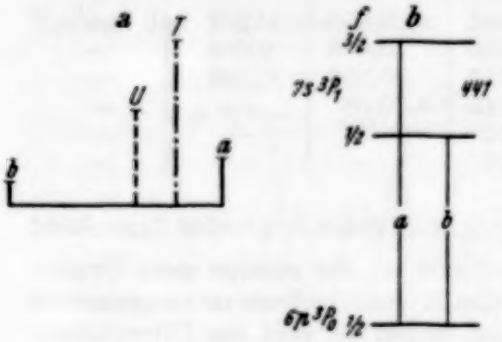


Fig. 4.
a) Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 2833$ Å.
b) Termschema derselben Linie für Pb 207.

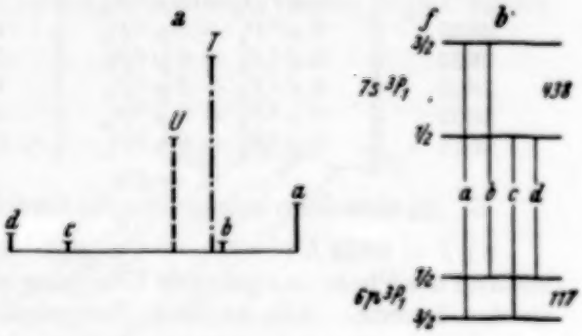


Fig. 5.
a) Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 3640$ Å.
b) Termschema derselben Linie für Pb 207.

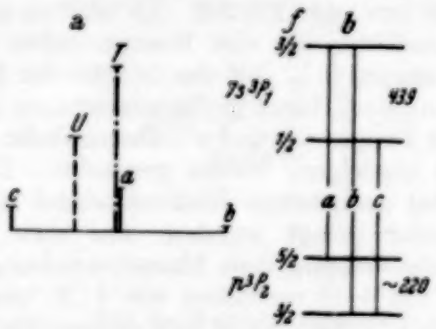


Fig. 6.
a) und b) Aufspaltungsbild und Termschema der Linie $\lambda = 4058$ Å.
c) $\lambda = 4058$ Å. Aufnahme mit 12 mm Etalonabstand, bei der b) und c) aus benachbarten Ordnungen aufeinanderfallen. Die Striche geben die Stellen an, wo nach Murakawa die stärkste Pb 207-Linie liegen müßte. (Siehe Anmerkung.)

Komponenten des Pb 207. Ihr Abstand beträgt 0,439 cm^{-1}, stellt also wiederum die Aufspaltung des $7s\,^3P_1$-Zustandes dar. b ist mindestens dreimal so schwach als c, und die Intensitätssumme $b + c$ erreicht lange nicht die Stärke von U (siehe Fig. 6c). Andererseits ist das Intensitätsverhältnis $U : T$ hier kleiner als dasselbe Verhältnis bei der benachbarten Linie $\lambda = 4245$ Å, wo mit Sicherheit keine Überlagerungen von Komponenten des Pb 207 über U oder T stattfinden. Man muß also vermuten, daß noch eine starke Komponente des Pb 207 durch T verdeckt wird. Das ist in der Tat der Fall, wie Aufnahmen mit Uranblei zeigen.

Es erscheinen nämlich, wie schon unter 3. allgemein beschrieben wurde, hier bei Überbelichtung mit Uranblei neben der Pb 206-Komponente schwach die Komponente c und fast genau an der Stelle, wo im gewöhnlichen Blei T liegt, eine Komponente a, die deutlich intensiver ist als c. b ist zu schwach, um auf diesen Aufnahmen noch beobachtet werden zu können. Aus diesen drei Hyperfeinstrukturübergängen ergibt sich das Termschema der Linie, so wie es in Fig. 7b gezeichnet ist. Die Aufspaltung des $6\,p\,^3P_2$-Zustandes beträgt ungefähr $0{,}22\,\mathrm{cm}^{-1}$; die Ungenauigkeit dieser Angabe kann wohl $0{,}02\,\mathrm{cm}^{-1}$ betragen, da die Überbelichtung von U eine Bestimmung der Lage des Schwärzungsmaximums von a, auf das man bei der Vermessung der Abstände einstellen muß, sehr erschwert[1]).

d) Die Linie $\lambda = 3683\,\text{Å}$ ($7\,s\,^3P_0 - 6\,p\,^3P_1$) ist dreifach. b hat wesentlich schwächere Intensität als U, und T ist relativ zu U intensiver als dem Massen-

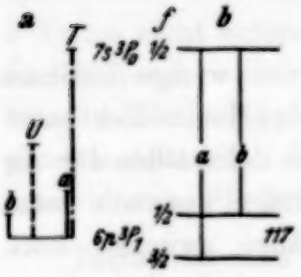


Fig. 7.
Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 3683\,\text{Å}$ und Termschema des Überganges für Pb 207.

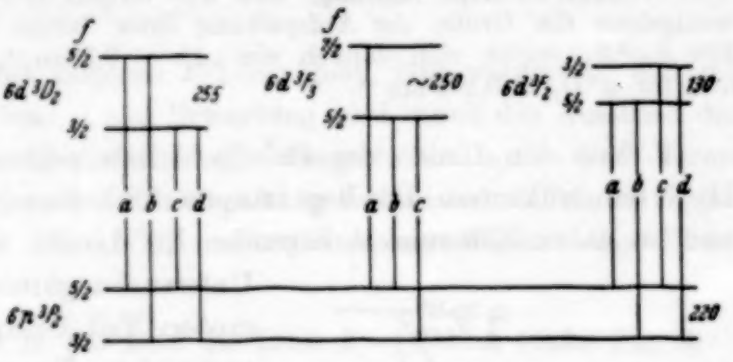


Fig. 8.
Termschema der Linien $\lambda = 2873\,\text{Å}$, $2802\,\text{Å}$ und $2823\,\text{Å}$ für Pb 207.

mischungsverhältnis entspricht. Da $7\,s\,^3P_0$ nicht aufspalten kann, ergibt sich unter Verwendung der bekannten Aufspaltung des $6\,p\,^3P_1$-Zustandes ein Übergangsschema, wie es Fig. 7b zeigt. In Fig. 7a wird das aus diesem Termschema erschlossene Aufspaltungsbild wiedergegeben. Die starke Komponente a fällt um $0{,}01\,\mathrm{cm}^{-1}$ neben T und ist mit der benutzten Anordnung nicht aufzulösen.

---

[1]) Die Linie $\lambda = 4058\,\text{Å}$, deren Hyperfeinstruktur zuerst von Janicki — allerdings nicht völlig aufgelöst — beobachtet wurde, hat schon Schüler und Keyston Veranlassung gegeben, aus Intensitätsmessungen der verschiedenen Komponenten die richtigen Kernmomente für die Bleiisotope zu vermuten (ZS. f. Phys. **68**, 127, 1931). Neuerdings hat Murakawa (ZS. f. Phys. **72**, 793, 1931) aus dem Intensitätsverhältnis der verschiedenen Komponenten der Linie die Pb-Kernmomente bestimmt. Diese Arbeit zeigt, wie gefährlich es ist, aus der Hyperfeinstruktur einer einzigen Linie Kernmomente festlegen zu wollen, selbst wenn nachher das richtige Resultat herauskommt. Murakawa findet noch eine fünfte starke Komponente, die im selben Abstand wie U auf der anderen Seite von T liegen soll. Diese Komponente ist mit Sicherheit *nicht* da. Sie ist wohl ein Geist des von Murakawa verwendeten Stufengitters. Indem Murakawa diesen Geist mit der dritten und stärksten Pb 207-Komponente identifiziert, die in Wirklichkeit fast genau unter T liegt, findet er, daß sich die Intensitätssumme seiner so gedeuteten Pb 207-Linien (einschließlich Geist) zu U und T verhält wie das von Aston angegebene Massenmischungsverhältnis der drei Bleiisotope. Und zwar auf 5%!

e) Bei den drei zum $6p\,^3P_2$-Zustand gehenden Linien $\lambda = 2873$ Å ($6d\,^3D_2 - 6p\,^3P_2$), $\lambda = 2823$ Å ($6d\,^3F_2 - 6p\,^3P_2$) und $\lambda = 2802$ Å ($6d\,^3F_3 - 6p\,^3P_2$) waren U und T wegen der dazwischen liegenden Pb 207-Komponenten nur noch ungenügend aufzulösen. Am besten gelang dies noch bei $\lambda = 2823$ Å. Die Angaben über die Aufspaltungen der d-Terme, die aus dem Termschema der Fig. 8 zu ersehen sind, sind daher ziemlich ungenau.

f) Die übrigen in Tabelle 1 angeführten Linien — es handelt sich fast ausschließlich um Interkombinationen — sind alle von geringer Intensität. Es ist wohl möglich — auf Grund des Wertes $i = {}^1/_2$ sogar zu erwarten —, daß sie mehr als die angegebenen Komponenten besitzen; doch konnten mit Sicherheit nur diese beobachtet werden. Aus den beiden Übergängen $\lambda = 4062$ Å ($6d\,^3D_1 - 6p\,^1D_2$) und $\lambda = 3672$ Å ($8s\,^3P_1 - {}^1D_2$) kann man wenigstens die Größe der Aufspaltung ihrer Terme für Pb 207 abschätzen. Für $8s\,^3P_1$ ergibt sich danach ein $\Delta\nu \sim 0{,}3\,\mathrm{cm}^{-1}$, für $p\,^1D_2 \sim 0{,}1\,\mathrm{cm}^{-1}$ und für $d\,^3D_1 = 0{,}205\,\mathrm{cm}^{-1}$.

6. Von den Linien des Pb^+-Spektrums zeigen nur wenige meßbare Hyperfeinstrukturen. Das liegt hauptsächlich daran, daß die im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett liegenden Pb^+-Linien, die doch allein für die Untersuchung in Frage kommen, zum großen Teil Übergänge zwischen hoch angeregten Termen sind, bei denen man nur schwache Kopplung mit dem Kernmagneten zu erwarten hat[1]). Es handelt sich um $^2F - {}^2D$- und $^2G - {}^2F$-Übergänge. Die beiden in Fig. 9 eingezeichneten D-Terme haben nach Gieseler[2]) die Elektronenkonfiguration $6s^2\,6d$ bzw. $6s\,6p^2$. Die ^2F- und ^2G-Terme sind gewöhnliche Dubletterme ($6s^2\,5f$ bzw. $6s^2\,7g$ oder $8g$), die Dublettstruktur der G-Terme ist nicht mehr aufzulösen. In Tabelle 2 sind die untersuchten Pb^+-Linien und ihre Komponentenabstände angegeben.

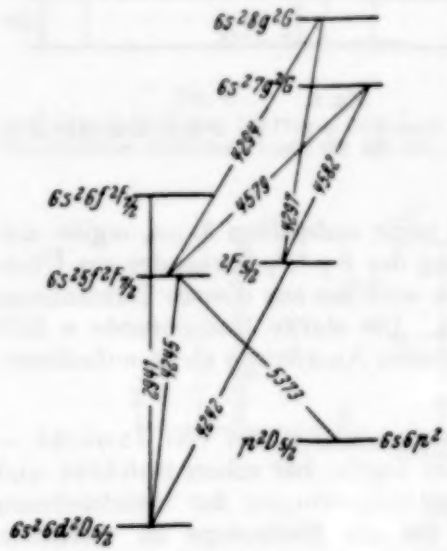


Fig. 9. Multiplettermschema der untersuchten Pb^+-Linien.

Die Tatsache, daß die drei auf $^2D_{5/2}$ endigenden Linien $\lambda = 4245$ Å ($5\,^2F_{7/2} - 6\,^2D_{5/2}$), $\lambda = 4242$ Å ($5\,^2F_{5/2} - 6\,^2D_{5/2}$) und $\lambda = 2949$ Å ($6\,^2F_{7/2} - 6\,^2D_{5/2}$) vollkommen identische Struktur besitzen, obwohl die

[1]) Die im Grünen und Roten gelegenen Pb- und Pb^+-Kombinationen konnten mit der benutzten Lichtquelle nicht so intensiv erzeugt werden, daß ihre Struktur mit Sicherheit hätte identifiziert werden können.

[2]) H. Gieseler, ZS. f. Phys. **42**, 743, 1927.

Tabelle 2.

Komponentenabstände $\Delta\nu_i$ der untersuchten Pb^+*-Linien in* cm^{-1}.

λ	Übergang	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$
5372	$5\,^2F_{7/2} - 6p\,^2D_{5/2}$	0,303	0,278	0,383
4582	$7\,^2G - 5\,^2F_{5/2}$		einfach	
4579	$7\,^2G - 5\,^2F_{7/2}$		"	
4297	$8\,^2G - 5\,^2F_{5/2}$		"	
4294	$8\,^2G - 5\,^2F_{7/2}$		"	
4245	$5\,^2F_{7/2} - 6\,^2D_{5/2}$	0,225	0,205	0,283
4242	$5\,^2F_{5/2} - 6\,^2D_{5/2}$	identisch mit $\lambda = 4245$		
2949	$6\,^2F_{7/2} - 6\,^2D_{5/2}$	identisch mit $\lambda = 4245$		

letzte Linie zum nächst höheren F-Term geht, läßt vermuten, daß die F-Terme nicht aufspalten. Diese Erwartung wird durch das Aussehen der $G - F$-Kombinationen, die einfach sind, sichergestellt. Da also die F-Terme keine meßbare Hyperfeinstrukturaufspaltung aufweisen, stellen die Komponentenabstände der $^2F - {}^2D$-Kombinationen unmittelbar die Termintervalle der ^2D-Terme dar.

Betrachtet man z. B. das Bild der Linie $\lambda = 4245$ Å (siehe Fig. 10a), so sind U und T, wie Vergleichsaufnahmen zeigen, Uran- und Thorblei-

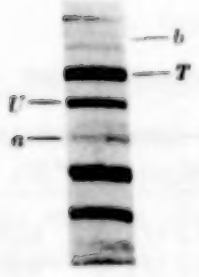


Fig. 10a.
Hyperfeinstrukturaufnahme der Linie $\lambda = 4245$ Å (8 mm Etalonabstand). Die Ordnungen überlagern sich etwas.

Fig. 10b.
Termschema der Linie $\lambda = 4245$ Å.

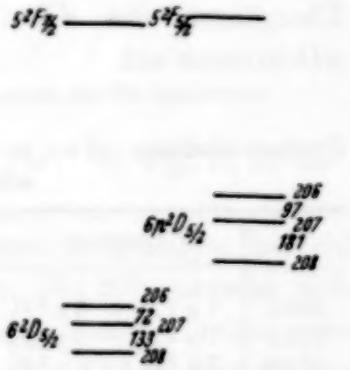


Fig. 11.
Lagenanordnung der untersuchten Isotopenterme im Pb^+-Spektrum. (Die Abstände der Hyperfeinstrukturterme sind relativ zu den Multiplettermabständen übertrieben groß gezeichnet.)

komponente, a und b die Komponenten des Pb 207. Die Intensitätssumme von $a + b$ verhält sich zu U angenähert wie 3 : 4, was nach Aston zu erwarten ist. a und b sind also tatsächlich die einzigen Pb 207-Komponenten. In Fig. 10b ist das Termschema des Übergangs gezeichnet, und zwar sowohl für Pb 207 als für Pb 206 und Pb 208.

Der Umstand, daß die ^2F-Terme nicht meßbar aufspalten, gibt also beim Pb^+ die Möglichkeit, außer dem Termschema des Pb 207 auch die Lage der Hyperfeinstrukturniveaus des Pb 206 und des Pb 208 relativ zum jeweiligen Schwerpunkt des Pb 207-Terms anzugeben. In Fig. 11 ist dies für die wenigen bis jetzt analysierten Pb^+-Zustände geschehen. Es ist bemerkenswert, daß bei den angegebenen D-Termen die Schwerpunkte der drei Isotope in umgekehrter Reihenfolge ihrer Atomgewichte liegen, wobei die exzentrische Lage des Pb 207 auffällt. Ob diese Anordnung für alle Pb^+-Terme, die solche Isotopieverschiebungen zeigen, die gleiche ist, muß erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

7. Unter den bisher analysierten Linien des neutralen Bleiatoms hat sich keine einzige gefunden, die einfach ist, oder bei der wenigstens U und T zusammenfallen. Es bedarf hier einer eingehenden Diskussion des Beobachtungsmaterials, um etwas über die relative Lage der Isotopenterme aussagen zu können.

In Tabelle 3 sind alle in den beobachteten Pb-Linien gefundenen Frequenzabstände $\Delta\nu_{U,T}$ zwischen Uran- und Thorbleikomponente angegeben. Es fällt auf, daß alle $\Delta\nu_{U,T}$ sich entweder um den Wert 0,085 cm^{-1} oder um 0,06 cm^{-1} gruppieren. Der erste Wert tritt bei den Übergängen der sP-Niveaus zu den pP- bzw. pD-Niveaus, der zweite Wert bei den Übergängen der dD- bzw. dF-Zustände zu denselben pP- bzw. pD-Niveaus auf.

Tabelle 3.

Frequenzabstände $\Delta\nu_{U,T}$ zwischen Uran- und Thorbleikomponente der verschiedenen Pb-*Linien in* cm^{-1}.

λ	Übergang	$\Delta\nu_{U,T}$	λ	Übergang	$\Delta\nu_{U,T}$
3683	$7s\,^3P_0 - 6p\,^3P_1$	0,084	4168	$6d\,^3D_2 - 6p\,^1D_2$	0,061
2833	$7s\,^3P_1 - 6p\,^3P_0$	0,083	2873	$6d\,^3D_2 - 6p\,^3P_2$	0,056
3640	$7s\,^3P_1 - 6p\,^3P_1$	0,087	4019	$6d\,^3F_3 - 6p\,^1D_2$	0,063
4058	$7s\,^3P_1 - 6p\,^3P_2$	0,089	2802	$6d\,^3F_2 - 6p\,^3P_2$	$\sim$ 0,06
2663	$7s\,^3P_2 - 6p\,^3P_2$	0,079	2823	$6d\,^3F_2 - 6p\,^3P_2$	0,055
3740	$7s\,^3P_2 - 6p\,^1D_2$	0,088	2614	$6d\,^3F_2 - 6p\,^3P_1$	$\sim$ 0,05
3573	$7s\,^1P_1 - 6p\,^1D_2$	0,072	3672	$8s\,^3P_1 - 6p\,^1D_2$	0,080
4062	$6d\,^3D_1 - 6p\,^1D_2$	0,062			

Man ist wohl zunächst geneigt, die größte Isotopenverschiebung den Termen mit der größten magnetischen Aufspaltung, nämlich den sP-Termen zuzusprechen. Die Tatsache jedoch, daß dann der $7s\,^3P_1$- und $8s\,^3P_1$-Zustand gleiche Isotopenverschiebung besitzen müßten, macht die andere Version wahrscheinlicher; nämlich die: daß die *Grundzustände* die größte Isotopenverschiebung haben. Stellt man sich auf diesen Standpunkt,

so haben die pP-Terme und der pD-Zustand alle annähernd ein $\Delta \nu_{U,T}$ von 0,085 cm^{-1}, die sP-Terme eine verschwindend kleine Verschiebung, und die dD- bzw. dF-Zustände ein $\Delta \nu_{U,T}$ von $\backsim$ 0,02 cm^{-1} [1]). Der Pb 208-Term liegt dann jeweils tiefer als der Pb 206-Term, und der Schwerpunkt von Pb 207 lagert sich etwas exzentrisch dazwischen, so daß sich bezüglich Lage und Abstandsverhältnis der Isotopenschwerpunkte

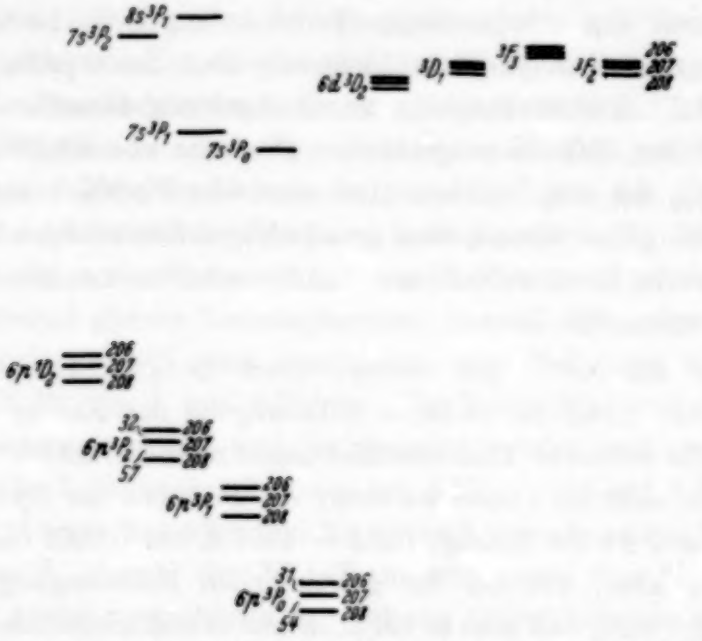


Fig. 12. Lagenanordnung der untersuchten Isotopenterme des Pb-Spektrums.

dieselbe Gruppierung ergeben würde wie beim Pb^+. In Fig. 12 ist diese Lageanordnung wiedergegeben.

8. Als wesentliches Resultat der Hyperfeinstrukturanalyse hat sich also ergeben, daß alle untersuchten Terme vom Blei 207 entweder nicht aufspalten — was durch zu schwache Kopplung mit dem Kernmagneten gedeutet werden kann — oder *zweifach* aufspalten. Auf Grund dieser

[1]) Die kleinen Unterschiede in $\Delta \nu_{U,T}$, die sich aus Tabelle 3 für die verschiedenen Terme ergeben, liegen (bis auf $\lambda = 3572$ Å) gerade an der Grenze der Meßgenauigkeit; es muß also, solange keine größere Auflösung verwendet werden kann, dahingestellt bleiben, ob es sich dabei um kleine reelle Termunterschiede handelt oder ob durch Überlagerungen von U oder T mit Pb 207-Komponenten an einzelnen der Linien ein zu großes oder zu kleines $\Delta \nu_{U,T}$ vorgetäuscht wird. Bei der Linie $\lambda = 3572$ Å dagegen ist der Frequenzunterschied sicher kleiner als bei den anderen zum $^1D_2$-Term gehenden Übergängen. Das Aussehen der beiden beobachteten Komponenten läßt aber die Möglichkeit zu, daß durch Überlagerung von Pb 207-Komponenten über U oder T $\Delta \nu_{U,T}$ für die Linie zu klein erscheint.

Tatsache muß man dem Pb 207 ein mechanisches Moment $i = {}^1/_2$ zuordnen[1]).

Die Linien des Pb 206 und Pb 208 erwiesen sich alle als einfach. Auch bei 20 mm Etalonabstand konnte weder eine Aufspaltung, noch eine Verbreiterung, die auf ein Aufspalten hingewiesen hätte, beobachtet werden. Da man bei der Linie $\lambda = 5373$ Å ($5\,{}^2F_{1/2} - 6\,p\,{}^2D_{5/2}$) des Pb^+, die die größte Hyperfeinstrukturaufspaltung zeigt, einen Komponentenabstand von 0,03 cm^{-1} bzw. eine entsprechende Verbreiterung noch hätte nachweisen können, so muß man aus dem Nichtaufspalten des $6\,p\,{}^2D_{5/2}$-Terms von Pb 206 und Pb 208 im Vergleich zur Aufspaltung desselben Terms beim Pb 207 schließen, daß die magnetischen Momente von Pb 206 und Pb 208 höchstens ${}^1/_{30}$ des magnetischen Momentes von Pb 207 betragen können. Man hat also guten Grund, den geradzahligen Bleiisotopen 206 und 208 das magnetische Moment Null und damit auch das mechanische Moment $i = 0$ zuzuordnen[2]).

9. Über die Natur des Isotopieverschiebungseffektes besteht noch keine Klarheit. Daß die einfache Mitbewegung des Kernes bei schweren Elementen für so starke Termverschiebungen nicht verantwortlich gemacht werden kann, sieht man ohne weiteres: die Differenz der Rydbergfrequenz für Pb 208 und Pb 206 beträgt für $\lambda = 4058$ Å nur 0,0007 cm^{-1}. Berücksichtigt man aber, was bei der gewöhnlichen Mitbewegung des Kernes vernachlässigt wird, daß man es bei allen wasserstoffunähnlichen Elementen nicht mit einem Zweikörper-, sondern mit einem Vielkörperproblem zu tun hat, so kann man nicht übersehen, ob nicht bei den schweren Elementen größere Verschiebungen der Isotopenterme gegeneinander zu erwarten sind. Hughes und Eckart[3]), die die Berechnung der Mitbewegung des Kernes beim Li als Mehrkörperproblem durchgeführt haben, fanden gute Übereinstimmung der errechneten mit den experimentell gefundenen Verschiebungen zwischen den Termen der beiden Li-Isotopen. Vor allem zeigen die Rechnungen dieser Autoren an Li, daß diese Verschiebungen sowohl positiv

---

[1]) In einer Notiz in der Nature vom 22. August 1931 bestätigen T. C. Mc Lennan, M. F. Crawford u. L. B. Leppard dieses Resultat am Pb^{++}-Spektrum.

[2]) Da für die Größe der Hyperfeinstrukturaufspaltung das magnetische und nicht das mechanische Moment maßgebend ist, so wäre es immerhin möglich, daß die geraden Pb-Isotopen zwar ein von Null verschiedenes mechanisches Moment besäßen, aber kein genügend großes magnetisches Moment, um meßbar aufzuspalten. Die Kleinheit des oben abgeschätzten Momentes spricht jedoch sehr gegen diese Hypothese.

[3]) D. S. Hughes u. C. Eckart, Phys. Rev. **36**, 694, 1930.

als auch negativ sein können, und speziell, daß sie nur an bestimmten Termen auftreten (beim Li an P-, nicht aber an S-Zuständen).

Man ist beim augenblicklichen Stand der Forschung mehr geneigt, den Isotopieverschiebungseffekt als einen typischen Kerneffekt zu deuten[1]) und zwar in dem Sinne, daß man als Ursache der Termverschiebung eine Verschiedenheit der *elektrischen* Felder der einzelnen Isotopenkerne annimmt.

Charakteristisch für den Isotopieeffekt scheint auf Grund des vorgelegten Materials die Tatsache zu sein, daß die speziellen Impulsvektorenstellungen der Leuchtelektronen, die für die magnetische Kopplung mit dem Kern ausschlaggebend sind, keinen wesentlichen Einfluß auf die Größe der Isotopenschwerpunktsverschiebung haben. Alle Terme des Pb-Spektrums, die die gleiche Elektronenkonfiguration besitzen, also z. B. alle p-Terme — gleichgültig, ob es sich dabei um einen pP- oder pD-Zustand handelt — haben annähernd gleiche Verschiebungen, obwohl ihre *magnetischen* Aufspaltungen beim Pb 207 ganz verschieden, zum Teil sogar verkehrt sind. Analoges gilt für die d- und s-Terme. Die Beobachtungen, die bisher an den Isotopentermen des Tl und Hg gemacht worden sind, zeigen dieselbe Tendenz. Die Isotopenverschiebung am $6\,^2P_{1/2}$- und am $6\,^2P_{3/2}$-Zustand des Tl beträgt nach Schüler und Keyston[2]) bzw. Jackson[3]) $0{,}055\ \mathrm{cm}^{-1}$ bzw. $0{,}05\ \mathrm{cm}^{-1}$, obwohl der $^2P_{3/2}$-Term eine gegen den $^2P_{1/2}$-Term verschwindend kleine magnetische Aufspaltung besitzt; ebenso wurde an den beiden $7\,S$-Termen des Hg, am $7\,^1S_0$- und am $7\,^3S_1$-Term, eine zahlenmäßig gleiche Verschiebung für die verschiedenen Quecksilberisotope gemessen.

Wenn die Lagenanordnung der Isotopenterme am Pb, wie sie in Fig. 12 angegeben wurde, richtig ist, so entspricht sie der Termanordnung des Tl, da in beiden Fällen das schwerere Element tiefer liegt. Bei Tl^+ und Hg ist die Lagenanordnung umgekehrt, wenn man aus den wenigen verschobenen Termen des Tl^+ schon eine Gesetzmäßigkeit für das ganze Tl-Spektrum ablesen will.

10. Es sei noch darauf hingewiesen, daß schon Aronberg[4]) und Merton[5]) sowohl mit Gitter als auch mit Perot-Fabry einen Wellenlängenunterschied an einzelnen Bleilinien beobachtet haben, wenn sie

[1]) Siehe z. B. W. Pauli, Diskussionsbemerkungen der Züricher Vorträge, l. c.

[2]) H. Schüler u. J. E. Keyston, l. c.

[3]) D. A. Jackson, Phys. ZS. **32**, 669, 1931.

[4]) L. Aronberg, Astrophys. Journ. **47**, 96, 1918.

[5]) T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London (A) **100**, 84, 1921.

einmal mit gewöhnlichem Blei und einmal mit einem radioaktiven Blei belichteten. Je nach der Reinheit der von ihnen benutzten Bleisorten bekamen sie kleinere oder größere Verschiebungen. Sie haben aber niemals eine Hyperfeinstruktur beobachtet, obwohl die Linien, an denen sie eine Verschiebung feststellten, Hyperfeinstrukturaufspaltung von der fünf- bis zehnfachen Größe der beobachteten Schwerpunktsverschiebung besitzen. Sie benutzten augenscheinlich Lichtquellen, die so stark verbreiterte Linien lieferten, daß die Hyperfeinstruktur vollkommen verwischt war. Trotzdem geht die Verschiebung, die sie angeben, stets im richtigen Sinne; und speziell an der Linie $\lambda = 4058$ Å stimmt der von Merton angegebene Unterschied zwischen Carnotitblei und gewöhnlichem Blei recht gut mit dem Abstand überein, der sich aus der Lage der Uranbleikomponente relativ zum Schwerpunkt der Gesamtlinie ergibt.

11. Da die drei Bleiisotope die Kernladungszahl 82 besitzen, so ergeben sich für die Teilchen in den Bleikernen die folgenden Zahlen:

Element	Pb 206	Pb 207	Pb 208
Protonenzahl	206	207	208
Elektronenzahl . . .	124	125	126
Impulsmoment . . .	0	$^1/_2$	0

Alle drei Elemente haben *gerade* Teilchenzahl. Trotzdem ist das Kernmoment der Isotopen mit gerader Protonenzahl ganzzahlig, mit ungerader Protonenzahl halbzahlig. Dieser Befund zeigt, daß die Kernelektronen sich bezüglich des mechanischen Momentes nicht bemerkbar machen; eine Tatsache, die schon an einigen anderen Elementen beobachtet wurde.

Was schließlich die Ausgangsfrage angeht, so haben sich durch die Bestimmung der Momente der Bleiisotopen die Schwierigkeiten bezüglich des Kernaufbaues noch vergrößert, da nun sichergestellt ist, daß der Wert $i = {}^9/_2$ des Wismutkerns vollkommen isoliert in der Reihe seiner Nachbarn steht.

Zusatz bei der Korrektur. Inzwischen haben die Herren H. Schüler und E. G. Jones[1]) mit einer besonders intensiven Bleilichtquelle die Hyperfeinstruktur der im Grünen und Roten gelegenen Linien des Bleispektrums untersucht und konnten speziell an den Übergängen $7s\,^3P_1 - mp\,^3P_{0,1}$ und $7s\,^3P_0 - np\,^3P_1$ zeigen, daß die $7s\,P$-Terme keine meßbare Isotopieverschiebung besitzen. Damit ist die in Fig. 12

[1]) Nach freundlicher mündlicher Mitteilung von Herrn Schüler.

(S. 375) angegebene Lagenanordnung der Isotopenterme des Pb-Spektrums, die auf Grund meines Beobachtungsmaterials wahrscheinlich gemacht wurde, sichergestellt.

Eine schwache überzählige Komponente, die von Schüler und Jones[1]) an einigen grünen und roten Linien gefunden und als einem Bleiisotop vom Atomgewicht 204 zugehörig gedeutet wurde, konnte ich bei den von mir untersuchten Linien nicht feststellen. Dies sagt aber nichts gegen die Beobachtung der genannten Autoren aus, da meine Aufnahmen im allgemeinen nicht so stark belichtet waren, daß man eine so schwache Komponente noch hätte sehen können (Schüler und Jones geben als Intensitätsverhältnis von Pb 208 : Pb 204 etwa 100 : 2 an). An den Linien, deren Intensität ausreichend gewesen wäre (z. B. bei der Linie $\lambda = 4058$ Å), genügt das verwendete Auflösungsvermögen, das ja im Violetten kleiner ist als im grün-roten Teil des Spektrums, nicht, um die Pb 204-Komponente von benachbarten Komponenten der anderen Isotopen zu trennen.

Herrn Dr. Kallmann bin ich für viele wertvolle Diskussionen über die Ergebnisse dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchte ich wiederum für die mir zur Verfügung gestellten Mittel bestens danken.

[1]) H. Schüler u. E. G. Jones, Die Naturwissenschaften **20**, 171, 1932.

Über das Anwachsen der Raumladungen beim elektrischen Durchschlage einer Gasstrecke.

Von **N. Kapzov** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1932.)

Es wird die von A. v. Hippel und J. Franck angegebene Methode zur Berechnung der Anhäufung von positiven Raumladungen in einer Funkenstrecke kurz vor deren Durchschlag weiter entwickelt. Als Resultat ergibt sich, daß die Theorie von v. Hippel und Franck auch bei strengerer Rechnungsweise die kurze von Rogowski beobachtete Durchschlagszeit zu erklären imstande ist. — Wenn man aber die während der Bewegung jeder einzelnen Lawine hinter dieser zurückbleibenden positiven Raumladungen und ihre Wirkung auf diese sie erzeugende Lawine mit betrachtet, so fällt die berechnete Durchschlagszeit viel zu groß aus. Trotzdem verliert der aus der früheren Rechnung gezogene Schluß über die Kürze der Durchschlagszeit die Bündigkeit seines Beweises nicht, da gezeigt werden kann, daß bei einer etwas veränderten Betrachtungsweise der Elektronenbewegung zwischen Kathode und Anode, welche den tatsächlichen Verhältnissen besser angepaßt ist, die Wirkung des von v. Hippel und Franck außer acht gelassenen Teiles der Raumladungen sich als kompensiert erweist.

Die Frage, auf welche Weise der Durchschlag einer Funkenstrecke in der kurzen von Rogowski beobachteten Zeit stattfinden kann, ist in den letzten Jahren der Gegenstand von mehreren theoretischen Arbeiten gewesen[1]). Wir knüpfen unsere Betrachtung hier gleich an die Arbeit von v. Hippel und Franck[2]) an. Die ursprüngliche Erklärungsweise von Rogowski weiter entwickelnd weisen v. Hippel und Franck darauf hin, daß nach jeder durch die Funkenstrecke hindurchgegangenen Lawine im Felde eine beträchtliche positive Raumladung zurückbleibt, weil die positiven Ionen wegen ihrer kleinen Wanderungsgeschwindigkeit als feststehend gegenüber den schnell bewegten Elektronen betrachtet werden können. Um zu zeigen, daß die so erfolgte Anhäufung der positiven Raumladungen in genügend kurzer Zeit zum Durchschlag der Funkenstrecke führen muß, führen v. Hippel und Franck näherungsweise eine kurze Berechnung des Anwachsens der Feldverzerrung in der Funkenstrecke für einen von Rogowski experimentell untersuchten Fall aus. Das Ergebnis ihrer Rechnung stellen v. Hippel und Franck durch die hier wiedergegebene Fig. 1 dar. Die Gerade 2 nebst der kurzen horizontalen Strecke *a* gibt

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **16**, 507, 508, 1926; **23**, 569, 1930; A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929; W. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **31**, 139, 1930, sowie die dort zitierten Arbeiten, insbesondere die Arbeiten von Leob.

[2]) A. v. Hippel u. J. Franck, l. c.

die Potentialverteilung zwischen den 1 cm voneinander abstehenden flachen Elektroden $1 \cdot 10^{-7}$ sec, nachdem die Wanderwelle von Rogowski letztere erreicht hat und dementsprechend die Potentialdifferenz plötzlich auf den Wert 31700 Volt gestiegen ist. Bei der Geraden 3 (nebst *b*) sind noch $1 \cdot 10^{-8}$ sec verstrichen: Die nächstfolgenden $1 \cdot 10^{-8}$ sec führen nach der Ausdrucksweise von v. Hippel und Franck zu einer „Zusatzspannung $V_3 = 37$ kV", welche diese Forscher als genügend für den Durchschlag ansehen.

Dabei bemerken v. Hippel und Franck, daß „der Potentialgradient in Wirklichkeit mehr der Kurve 4 als der Geraden 3 entspricht". Wir zeigen weiter unten, daß die Gerade von v. Hippel und Franck der Tangente der Potentialverteilungskurve an der Kathode entspricht. Da die Verteilungskurven unbedingt konkav verlaufen, müssen alle Punkte einer Kurve rechts von der entsprechenden Tangente liegen. Eine Kurve wie die Kurve 4 statt der Geraden 3 ist also ausgeschlossen. Dies hat zur Folge, daß v. Hippel und Franck in jedem Punkte mit einer größeren Feldstärke und einem größeren Townsendschen Koeffizienten α, als er der Wirklichkeit entspricht, rechnen. Dieser Umstand vermindert in sehr starkem Maße die Beweiskraft ihres Schlusses, da, wie leicht einzusehen, die Überschätzung der Feldverzerrung und des Koeffizienten α sich sehr schnell gegenseitig bei der Betrachtung der Feldverzerrung durch hintereinander folgende Elektronenlawinen emportreiben.

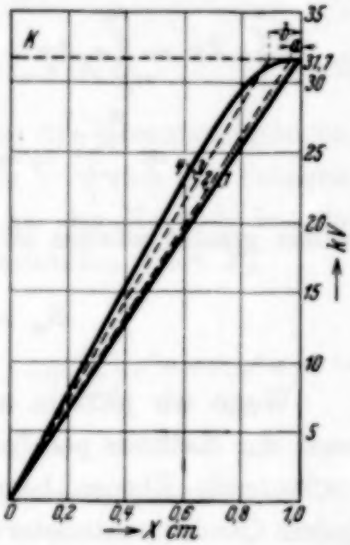


Fig. 1.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Rechnung von v. Hippel und Franck durch solch eine zu ersetzen, bei der in jedem Punkte mit einem kleineren Feldgradienten gerechnet werden soll, als die genaue Feldverteilungskurve in diesem Punkte ergeben würde. Dies ist zu erreichen, indem die ganze Strecke zwischen Kathode und Anode in einzelne Teilstrecken zerlegt wird und auf jeder Teilstrecke mit dem Feldgradienten am Ende dieser Teilstrecke gerechnet wird. Bei dieser Rechnungsweise wird die Feldverzerrung unterschätzt, und für die Zeit, in welcher der elektrische Durchschlag erfolgen kann, wird eine längere Zeit als den wirklichen Verhältnissen entsprechend erhalten.

Es sollen im Laufe einer Sekunde jedes Quadratzentimeter der Kathodenoberfläche n_0 Elektronen unter der Einwirkung der etwa vor-

handenen Belichtung verlassen, in der Zeit $\Delta\tau$ also $n_0\Delta\tau$ Elektronen. Nach der Townsendschen Theorie vermehrt sich die Zahl der Elektronen einer Lawine in der Entfernung x von der Kathode bis auf

$$n = n_0 \Delta\tau e^{\int_a^x \alpha\, dx}. \tag{1}$$

Wir wollen die Entfernung der Punkte, durch welche unsere Funkenstrecke in Teilstrecken eingeteilt ist, von der Kathode durch $x_1, x_2, x_3 \dots x_{p-1}$ bezeichnen. Wenn wir x so wählen, daß $x_{m-1} < x < x_m$ ist, so haben wir

$$\begin{aligned}\int_0^x \alpha\, dx &= \int_0^{x_1} \alpha_1\, dx + \int_{x_1}^{x_2} \alpha_2\, dx + \cdots + \int_{x_{m-2}}^{x_{m-1}} \alpha_{m-1}\, dx + \int_{x_{m-1}}^{x} \alpha_m\, dx \\ &= \sum_1^{m-1} \alpha_k x_k - \sum_2^{m} \alpha_k x_{k-1} + \alpha_m x = S_m + \alpha_m x,\end{aligned} \tag{2}$$

wobei gesetzt worden ist:

$$S_m = \sum_1^{m-1} \alpha_k x_k - \sum_2^{m} \alpha_k x_{k-1}. \tag{3}$$

Wenn wir jetzt in unserem Gase eine Schicht betrachten, die durch zwei der Kathode parallele, in den Entfernungen x und $x + dx$ von ihr verlaufende Ebenen begrenzt ist, so werden, wie leicht einzusehen, in jedem Quadratzentimeter dieser Schicht beim Durchgang unserer Elektronenlawine $n\alpha_m dx$ positive Ionen gebildet, und die Dichte der positiven Raumladung in der Schicht wächst um den Betrag

$$\Delta\varrho = \varepsilon n \alpha_m. \tag{4}$$

Mit ε ist hier die Elementarladung bezeichnet.

Da zur Zeit $t = 0$ keine positiven Raumladungen im Gase vorhanden sind, so wird die Dichte der Raumladung zu irgendeiner folgenden Zeit durch Summation der $\Delta\varrho$ für alle bis dahin verflossenen Zeitintervalle $\Delta\tau$ gefunden. Nach (4), (1), (2) und (3) ergibt diese Summation

$$\varrho = \sum^{\tau} \varepsilon n_0 \Delta\tau\, e^{S_m} \alpha_m \cdot e^{\alpha_m x}. \tag{5}$$

Diesen Wert von ϱ setzen wir in die Gleichung

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -4\pi\varrho \tag{6}$$

ein und erhalten

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -4\pi\varepsilon n_0 \Delta\tau \sum^{\tau} e^{S_m} \cdot \alpha_m \cdot e^{\alpha_m x}, \tag{7}$$

oder mit der Bezeichnung $a = 4\pi\varepsilon n_0 \Delta\tau$:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -a \sum_\tau e^{S_m} \alpha_m \cdot e^{\alpha_m x}. \tag{8}$$

Im Ausdruck (8) sind S_m und a_m während jedes Zeitintervalls $\Delta\tau$ als konstant zu betrachten, ändern sich aber von einem Gliede der Summe zum anderen. Für jede Teilstrecke zwischen Kathode und Anode besteht eine Gleichung der Form (8).

Die Integration dieser Gleichung liefert:

$$\frac{dV}{dx} = -a \sum_\tau e^{S_m} e^{\alpha_m x} + C_m, \tag{9}$$

$$V = -a \sum_\tau \frac{e^{S_m} e^{\alpha_m x}}{\alpha_m} + C_m x + D_m. \tag{10}$$

Die Integrationskonstanten bestimmen wir aus den Grenzbedingungen: beim Übergang von einer Teilstrecke zur anderen muß sich das Potential sowie der Potentialgradient stetig verändern. An der Kathode hat das Potential den Wert Null, an der Anode den konstanten Wert V_a.

So erhalten wir

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=x_m} = C_m - a \sum_\tau e^{S_m} \cdot e^{\alpha_m x_m} = C_{m+1} - a \sum_\tau e^{S_{m+1}} \cdot e^{\alpha_{m+1} x_m}$$

und ferner, da, wie leicht einzusehen,

$$S_1 = 0 \quad \text{und} \quad S_m + \alpha_m x_m = S_{m+1} + \alpha_{m+1} x_m \tag{11}$$

ist, ist

$$C_m = C_{m+1} = C_1 = C_2 = \cdots = C_p = C. \tag{12}$$

Weiter können wir schreiben:

$$(V)_{x=x_m} = C_m x_m + D_m - a \sum_\tau \frac{e^{S_m} \cdot e^{\alpha_m x_m}}{\alpha_m}$$

$$= C_{m+1} x_m + D_{m+1} - a \sum_\tau \frac{e^{S_{m+1}} e^{\alpha_{m+1} x_m}}{\alpha_{m+1}},$$

woraus nach (11) und (12) folgt:

$$D_{m+1} = D_m + a \sum_\tau \left\{ \left(\frac{1}{\alpha_{m+1}} - \frac{1}{\alpha_m} \right) e^{S_m} \cdot e^{\alpha_m x_m} \right\}. \tag{13}$$

An der Kathode haben wir laut (10) und (11)

$$(V)_{x=0} = D_1 - a \sum_\tau \frac{1}{\alpha_1} = 0,$$

woraus folgt

$$D_1 = a \sum_\tau \frac{1}{\alpha_1}. \tag{14}$$

An der Anode haben wir

$$(V)_{x=d} = C_p d + D_p - a \sum_\tau \frac{e^{S_p} \cdot e^{\alpha_p d}}{\alpha_p} = V_a$$

und daraus

$$C = C_p = \frac{V_a}{d} - \frac{D_p}{d} + \frac{a}{d} \sum^{\tau} \frac{e^{S_p} \cdot e^{a_p d}}{\alpha_p}. \tag{15}$$

Um die Feldverteilung zu irgendeiner Zeit zu erhalten, müssen wir nach den Formeln (9), (12), (13), (14) und (15) die Feldverteilung und den betreffenden Wert des Koeffizienten α am Ende jedes Zeitintervalls $\Delta\tau$ Schritt für Schritt bestimmen.

Für das erste Zeitintervall vereinfachen sich alle Formeln, da α für alle Teilstrecken denselben Wert α_0 hat. Für den Fall, auf den sich die Berechnung von v. Hippel und Franck bezieht, wo $d = 1$ cm ist, erhalten wir für $x = 0$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dV}{dx}\right)_{\substack{x=0 \\ t=\Delta\tau}} &= V_a + a\frac{e^{a_0}}{\alpha_0} - a - \frac{a}{\alpha_0}, \\ \left(\frac{dV}{dx}\right)_{\substack{x=0 \\ t=\Delta\tau}} - \left(\frac{dV}{dx}\right)_{\substack{x=0 \\ t=0}} &= a\left[\frac{e^{a_0}-1}{\alpha_0} - 1\right]. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Die linke Seite von (16) hat dieselbe Bedeutung wie die Größe V_1 bei v. Hippel und Franck (S. 701). Letztere geben für diese Größe folgende Formel an, die in unserer Bezeichnungsweise lautet:

$$V_1 = \frac{a}{\alpha_0}(e^{a_0} - 1). \tag{17}$$

(17) folgt aus (16), wenn wir in der Klammer des Ausdrucks (16) die 1 gegenüber dem ersten Gliede vernachlässigen.

Daraus sehen wir, daß, wenn v. Hippel und Franck $V_a + V_1$ (Anfangsspannung nebst „Zusatzspannung") berechnen, sie eigentlich die Neigung der Tangente an der Kurve der Potentialverteilung bei $x = 0$, also an der Kathode bestimmen, was unsere Aussage über die gegenseitige Lage der Geraden 3 und der wirklichen Potentialverteilungskurve bestätigt.

Den Zuwachs, den der Feldgradient in irgendeinem Punkte während eines Zeitintervalls $\Delta\tau$ erhält, bezeichnen wir durch $\Delta\frac{dV}{dx}$. Wir erhalten dann

$$\Delta\frac{dV}{dx} = -ae^{S_m + a_m x_m} + \frac{a}{d}\frac{e^{S_p + a_p d}}{\alpha_p} - \Delta\frac{D_p}{d}, \tag{18}$$

wo

$$\Delta\frac{D_p}{d} = \frac{a}{\alpha_1} + a\left(\frac{1}{\alpha_2} - \frac{1}{\alpha_1}\right)e^{a_1 x_1} + \cdots + a\left(\frac{1}{\alpha_m} - \frac{1}{\alpha_{m-1}}\right)e^{\sum_1^{m-1} a_k x_k - \sum_2^{m-1} a_k x_{k-1}}$$

$$+ \cdots + a\left(\frac{1}{\alpha_p} - \frac{1}{\alpha_{p-1}}\right)e^{\sum_1^{p-1} a_k x_k - \sum_2^{p-1} a_k x_{k-1}}.$$

In diesen Formeln sind unter $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots \alpha_p$ die Werte von α zu verstehen, die für den Anfang des Zeitintervalls gelten, für welches wir $\Delta \frac{dV}{dx}$ berechnen.

Die Werte von α für verschiedene Feldgradienten entnehmen wir denselben experimentellen Ergebnissen von Townsend, die v. Hippel und Franck benutzen, sowie den Messungen von Paavola[1]), nach denen α für $E = 22{,}9$ kV oder $\frac{E}{p} = 30$ den Wert Null annimmt.

Bei unserer schematischen Rechnungsweise verlassen alle Anfangselektronen einer Lawine die Kathode gleichzeitig. Tatsächlich muß sich im betrachteten Zeitintervall eine mächtigere Elektronenlawine bilden, als unsere Rechnung ergibt, da sich diejenigen Elektronen, welche die Kathode etwas später als die ersten Elektronen eines Zeitintervalls verlassen, sich bei einer stärkeren Feldverzerrung und einem größeren Koeffizienten α bewegen. Deshalb wäre es nicht richtig, die Zeitintervalle $\Delta\tau$ zu groß zu wählen, da dies zu einer vielmals geringeren berechneten Anhäufung der positiven Raumladungen als in Wirklichkeit führen würde. Es ist aber auch ganz falsch, für alle $\Delta\tau$ zu kleine Zeitintervalle zu wählen, da wir dabei bei der Bewegung der nächsten Elektronenlawine mit einer zu großen Feldverzerrung rechnen, die tatsächlich noch nicht zustande gekommen wäre, weil die vorherige Elektronenlawine die dafür nötigen positiven Ionen noch nicht geschaffen hätte. Aus diesen Gründen sind bei unserer Rechnung für alle $\Delta\tau$ Zeitintervalle zu je 10^{-8} sec — Größenordnung der Durchflugszeit eines Elektrons von der Kathode bis zu der Anode nach Rogowski — gewählt worden. Bei der Ausführung der endgültigen Rechnung wurden für $x_1, x_2, x_3, \ldots x_{p-1}, x_p$ folgende Werte angenommen: 0,3 0,5,, 0,6, 0,7, 0,8, 0,85, 0,9, 0,93, 0,95, 0,96, 0,97, 0,98, 0,99, 1,00. Von dem siebenten Zeitintervall beginnend wurden noch zusätzliche Streckenteilungspunkte eingeführt.

Die Resultate unserer Rechnung sind durch die Kurven der Fig. 2 dargestellt[2]). Kurve 9 gibt die berechnete Potentialverteilung nach dem neunten, Kurve 10 nach dem zehnten Zeitintervall wieder. Die Anwendung unserer Formeln auf das elfte Zeitintervall, jedes zu je 10^{-8} sec, ergibt einen ungeheuer großen Feldgradienten an der Kathode von der Größen-

[1]) M. Paavola, Arch. f. Elektrotechn. **22**, 457, 1929; W. Rogowski, ebenda **23**, 569, 1930.

[2]) V ist dabei aus dV/dx nach der Trapezenregel berechnet. Eine direkte Bestimmung von V in einzelnen Fällen nach (10) hat die Richtigkeit der ausgeführten Rechnungen numerisch bestätigt.

ordnung 10^{55} Volt/cm. Dies kann nicht anders gedeutet werden, als daß während dieses elften Zeitintervalls der Durchschlag der Funkenstrecke zustande kommt.

Die oben skizzierte Rechnung ist unter genau denselben Annahmen und derselben Schematisierung der Bewegung der Elektronen durchgeführt, welche den Ausgangspunkt der Theorie von v. Hippel und Franck bilden. Unser Resultat stellt also bisher nur eine etwas strengere Bestätigung dieser Theorie mit Vorbehalt aller Annahmen und Schematisierungen dar. Wir wollen jetzt etwas weiter gehen.

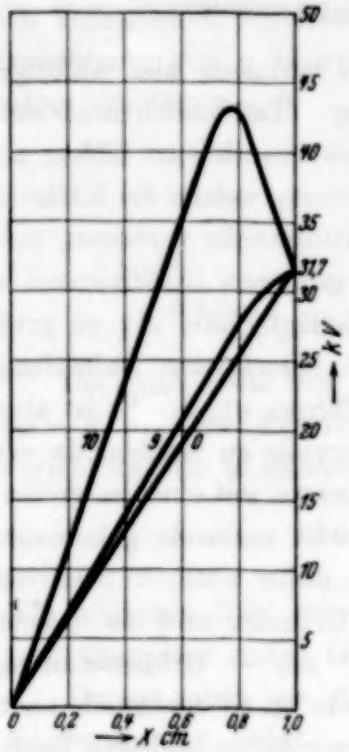


Fig. 2.

Wenn wir uns zu den Kurven der Fig. 2 wenden, so sehen wir, daß am Ende des zehnten Zeitintervalls der Potentialgradient in allen Punkten von $x = 0{,}8$ an bis zu der Anode negativ ist. In diesem Bereich ist die von v. Hippel und Franck und von uns stillschweigend gemachte Annahme, daß alle Elektronen einer Lawine binnen eines Zeitintervalls $\Delta\tau$ das Feld verlassen und bei der Berechnung der neuen Potentialverteilung nicht in Betracht zu ziehen sind, nicht mehr zutreffend. Um die Wirkung zu bestimmen, welche die sich an den Stellen, wo der Potentialgradient negativ zu werden beginnt, anhäufenden Elektronen auf das Anwachsen der positiven Raumladungen ausüben, müssen wir die Anwesenheit dieser Elektronen bei der Auswertung der Raumladungsdichte ϱ in Betracht ziehen und die Gleichungen (18) und (19) durch entsprechende Glieder ergänzen. Als Resultat hat sich am Ende des elften Zeitintervalls an der Kathode ein Gradient von der Größenordnung 10^{50} statt der früher erhaltenen 10^{55} ergeben. Die Einbeziehung der sich an der Stelle des negativen Feldgradienten ansammelnden negativen Ladungen ändert also an der ganzen Sachlage nichts Wesentliches.

Viel schwererwiegend ergibt sich folgender von v. Hippel und Franck außer acht gelassener Umstand. Bei ihrer Betrachtungsweise *bleiben alle positiven Raumladungen unberücksichtigt, welche die betreffende Elektronenlawine selbst hinter sich zurückläßt.* Diese positiven Ionen hemmen sie in ihrer Bewegung und verringern die von ihr hervorgerufene Ionisation. Es

entsteht die Frage, wie groß dieser Effekt ist und in welchem Maße sein Vorhandensein die Beweiskraft der Resultate unserer Rechnung vermindert.

Um die Wirkung der erwähnten positiven Raumladungen zu berücksichtigen, müssen sie in unserer Ausgangsgleichung (8) mit in Betracht gezogen werden. Dabei ergibt sich der Gang der Rechnung für irgendein Zeitintervall wie folgt. Wir berechnen nach den Formeln (18) und (19) die Feldverzerrung, die vorhanden ist, nachdem die betreffende Elektronenlawine die erste Teilstrecke ihrer Bahn zurückgelegt hat. Auf Grund der so erhaltenen Potentialverteilung bestimmen wir den Wert, den jetzt α auf der nächsten Teilstrecke hat. Mit diesem Werte berechnen wir die Feldverzerrung, welche unsere Lawine im ganzen Raume zwischen Kathode und Anode während ihrer Bewegung auf der zweiten Teilstrecke hervorruft, und finden den Wert, welchen α auf der dritten Teilstrecke während der Bewegung unserer Lawine hat. Wir führen die Rechnung in derselben Weise so lange fort, bis sie uns nach der Bestimmung der Feldverzerrung, die bei der Bewegung der Elektronenlawine auf der letzten p-ten Teilstrecke in der ganzen Funkenstrecke entsteht, die Feldverteilung am Ende des betrachteten Zeitintervalls liefert. Da jetzt für jedes Zeitintervall statt einer Rechnung p Rechnungen auszuführen sind, haben wir uns bei der Lösung der oben gestellten Frage auf die Umrechnung der Feldverzerrung im Laufe des zehnten Zeitintervalls $\Delta\tau$ beschränkt, nach dessen Ablauf der Durchschlag im nächsten Zeitintervall laut der früheren Rechnung stattfinden muß. In folgender Tabelle sind die numerischen Resultate

Tabelle.

Frühere Rechnungsweise					Neue Rechnungsweise			
Im Augenblick des Durchfliegens der Lawine			Am Ende des zehnten Zeitintervalls		Im Augenblick des Durchfliegens der Lawine		Am Ende des zehnten Zeitintervalls	
x	E [1]	α	E	α	E	α	E	α
0,3	34 756	29,35	59 251	$>$ 200	34 756	29,35	36 865	37,34
0,5	34 750	29,32	59 205	$>$ 200	34 750	29,32	36 818	37,16
0,6	34 687	29,09	58 451	$>$ 200	34 669	29,04	36 064	34,26
0,7	34 103	26,95	47 767	$>$ 86,7	33 690	25,45	26 891	5,513
0,725	33 370	24,30	37 986	41,75	27 209	6,182	24 599	1,535
0,750	32 636	21,70	22 934	0,07	25 365	2,669	23 115	0,166
0,775	31 456	17,72	2 687	sehr klein	21 935	sehr klein	21 935	sehr klein
0,8	30 276	14,04	— 20 890	—	20 755	„ „	20 755	„ „
. .	. . .	. . . .	. . . .	. . . .	. . .	. . . .	. . .	. . . .
. .	. . .	. . . .	. . . .	. . . .	. . .	. . . .	. . .	. . . .
1,00	11 813	sehr klein	— 68 387	—	2 292	sehr klein	2 292	sehr klein

[1] $E = \frac{dV}{dx}$ ist in Volt/cm angegeben.

der neuen Rechnung mit denen der früheren auszugsweise zusammengestellt.

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen, daß die positiven Raumladungen, die von einer Lawine hinter ihr selbst hervorgerufen sind, sehr stark das Feld verändern, welches zur Zeit bestand, als die ersten Elektronen dieser Lawine die Kathode verließen. Die Veränderung ist am größten auf den Teilstrecken, in welchen die stärkste Ionisation stattfindet. Wenn wir die oben skizzierte Rechnungsweise nicht nur auf das zehnte Zeitintervall $\Delta\tau$, sondern vom ersten Zeitintervall an anwenden würden, so würde sich dabei eine viel zu langsame Anhäufung der positiven Raumladungen ergeben, um die kurze von Rogowski beobachtete Durchschlagszeit durch die Feldverzerrung zu erklären.

Soll das heißen, daß wir auf diese von v. Hippel und Franck gegebene Erklärungsweise der kurzen Durchschlagszeit verzichten müssen? Wir glauben, daß folgende Überlegungen es erlauben, diese Frage mit einem *Nein* zu beantworten. Die Elektronen jeder Lawine bewegen sich bei der Vorstellung über den ganzen Vorgang, der der Rechnung von v. Hippel und Franck sowie unserer zugrunde liegt so, daß sie alle gemeinschaftlich die Kathode verlassen. In Wirklichkeit ist die Sachlage bestimmt eine ganz andere: die einzelnen Elektronen verlassen die Kathode zu verschiedenen Zeiten, welche den Gesetzen der Fluktuationen unterworfen sind. Jede Lawine verdankt ihre Entstehung einem einzelnen Elektron. Solch eine Lawine wollen wir „Elementarlawine" nennen, und wir wollen jetzt den Abstand zwischen den Elektroden der Funkenstrecke in 10 gleiche Teile zerlegen[1]), ganz abgesehen von den Teilstrecken unserer Rechnung. Da nach der Schätzung von v. Hippel und Franck während 10^{-8} sec im Mittel 10 Elektronen 1 cm² der Kathode verlassen, so wird sich in jedem Augenblick in jedem der 10 Bereiche im Mittel eine Lawine befinden. Wir verlegen den Anfang unserer Zeitmessung auf den Augenblick, wo die erste Elementarlawine die Anode gerade erreicht hat, also 10^{-8} sec später als bei der früheren Rechnung. Diesen Zeitpunkt bezeichnen wir durch t_0. Mit ihm fängt jetzt „das erste Zeitintervall $\Delta\tau$" an. Das vorhergehende Zeitintervall bezeichnen wir als „nulltes" Zeitintervall $\Delta\tau_0$.

Die Elementarlawine, welche am Anfang des Zeitintervalls $\Delta\tau_0$ die Kathode verlassen hat, hat zur Zeit t_0 eine gewisse Anzahl positiver Ionen in der ganzen Funkenstrecke gebildet, hat aber selbst das Feld gerade verlassen. Alle folgenden Elementarlawinen, welche ihren Lauf an der

[1]) Die ganze Überlegung bezieht sich zahlenmäßig auf den von v. Hippel und Franck betrachteten Fall.

Kathode während desselben Zeitintervalls begonnen haben, befinden sich noch in unserer Funkenstrecke und haben hinter sich positive Raumladungen hinterlassen. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, daß die negativen Raumladungen dieser Lawinen die positiven Raumladungen der hinterlassenen Ionen in jedem Bereich der Funkenstrecke nicht überwiegen können. Wir haben also zur Zeit t_0, wenn die erste Elementarlawine des „ersten" Zeitintervalls die Kathode verläßt, ein Feld, das im Vergleich zum Felde, welches die erste Lawine bei unserer früheren Rechnung vor sich hatte, schon etwas verzerrt ist — größerer Gradient, größeres α. Beim Übergang jeder Elementarlawine aus einem Bereich ihrer Bahn in das andere werden neue positive Raumladungen nicht nur hinter dieser Lawine — von ihr selbst sowie von den ihr folgenden Lawinen — gebildet, sondern es entstehen neue positive Raumladungen auch vor ihrer Front (zwischen Lawine und Anode) — unter der Wirkung der ihr voreilenden Elementarlawinen. Da alle Lawinen bei ihrem Vorschreiten nach einem Exponentialgesetz anwachsen, so wird die Dichte der neu gebildeten positiven Raumladungen vor der Lawine viel größer als hinter ihr sein. Dies wird in allen Teilstrecken vorkommen, in denen α noch nicht verschwindend klein geworden ist und die deswegen allein für den Gang der ganzen Erscheinung maßgebend sind.

Wir stellen also fest, daß beim allmählichen Vorschreiten unserer „ersten" Elementarlawine aus einem Bereich der Funkenstrecke in das andere, der Feldgradient wegen der fortwährenden Feldverzerrung durch alle Elementarlawinen insgesamt in allen für die ganze Erscheinung maßgebenden Teilstrecken nur zunehmen kann. Deshalb wird die Ionisation sowie die Feldverzerrung, welche die betrachtete Lawine in der Funkenstrecke hervorruft, stärker sein, als wenn bei der Bewegung dieser Lawine von der Kathode bis zur Anode das Feld erhalten bliebe, welches in der Funkenstrecke zur Zeit existierte, als sie die Kathode verließ, und also desto stärker, als wenn sich diese Lawine im Felde bewegen würde, das die erste Lawine unserer früheren Rechnung vor sich hatte. Dasselbe gilt noch in stärkerem Maße für alle folgenden Elementarlawinen des „ersten" Zeitintervalls. Da die Zahl der Anfangselektronen aller Elementarlawinen des „ersten" Zeitintervalls der Zahl der Anfangselektronen der ersten Lawine unserer früheren Rechnung gleich ist, so schließen wir, daß bei unserer neuen Betrachtungsweise die Lawinen des „ersten" Zeitintervalls insgesamt genommen eine stärkere Ionisation und eine stärkere Feldverzerrung hervorrufen, als unsere frühere Rechnung für das damals erste Zeitintervall ergab. Wir dürfen also jenes Resultat auf die Feldverzerrung

beziehen, die jetzt durch die Lawinen des „ersten" Zeitintervalls hervorgerufen wird. Eine ganz ebensolche Überlegung erlaubt uns, das Resultat unserer früheren Rechnung, welches sich auf das zweite Zeitintervall $\Delta\tau$ bezog, auf die Feldverzerrung zu beziehen, die durch alle Elementarlawinen, welche die Kathode während des jetzigen „zweiten" Zeitintervalls verlassen, hervorgerufen wird. Dabei laufen wir wieder keine Gefahr, die Feldverzerrung zu überschätzen. Dasselbe gilt für alle folgenden Zeitintervalle. Kurz, wir können als bewiesen ansehen, daß unsere frühere Rechnung trotz des von uns S. 386 erhobenen Einwandes ihre Gültigkeit nicht verliert, weil die früher unberücksichtigt gelassene Wirkung der von jeder Lawine hinterlassenen positiven Ionen auf diese Lawine selbst bei unserer neuen, den tatsächlichen Verhältnissen besser angepaßten Betrachtungsweise sich als kompensiert erweist. Wir müssen nur damit rechnen, daß wir jetzt ein neues Zeitintervall $\Delta\tau_0$ eingeführt haben und daß außerdem die letzte Elementarlawine jedes Zeitintervalls die Kathode nicht wie früher am Anfang, sondern kurz vor dem Ende dieses Zeitintervalls verläßt. Wir müssen also durch das Resultat unserer Rechnung als bewiesen ansehen, daß der Durchschlag der Funkenstrecke in dem von uns betrachteten Falle spätestens während des 18. Zeitintervalls jedes zu 10^{-8} sec (statt des früheren elften) nach Ankunft der Spannungswelle an den Elektroden stattfinden muß.

Das Ziel unserer Arbeit halten wir so für erreicht[1]).

Physikalisches Forschungsinstitut der Moskauer Staatlichen Universität

[1]) Diese Abhandlung erscheint demnächst ausführlicher in russischer Sprache in dem russischen Journal für Technische Physik.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.)

Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses sekundär erzeugter Röntgenlinien von der erregenden Wellenlänge.

Von **E. Alexander** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 11. Februar 1932.)

Es wird die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der sekundär erregten $L\beta_2$- und $L\beta_3$-Linien von der erregenden Wellenlänge untersucht und die Schursche Formel für diese Wellenlängenabhängigkeit geprüft.

1. Bei seinen Untersuchungen über von Röntgenstrahlen ausgelöste Photoelektronen fand H. R. Robinson[1]), daß das Verhältnis der Zahl der Photoelektronen, die von zwei verschiedenen Niveaus eines Elementes ausgesandt werden, von der auslösenden Wellenlänge abhängt. So ist z. B. die Zahl der Sekundärelektronen, die die Cu K-Strahlung 1,54 Å aus der L_{III}-Schale des Silbers auslöst, größer als die Zahl derjenigen, die von derselben Strahlung aus der L_I-Gruppe ausgelöst werden. Erfolgt die Auslösung der Elektronen dagegen durch die K-Strahlung des Molybdäns 0,71 Å, so überschreitet die Zahl der L_I-Elektronen sogar die der L_{III}-Elektronen. Aus diesem Befund folgt, daß das Verhältnis der Absorption des L_I-Niveaus zu der des L_{III}-Niveaus wellenlängenabhängig ist. Da nun die Absorption die Vorbedingung der Emission der charakteristischen Linien aus den betreffenden Niveaus ist, muß weiter gefolgert werden, daß auch das Intensitätsverhältnis solcher Emissionslinien, die aus den L_I- bzw. den L_{III}-Niveaus des Silber stammen, eine Wellenlängenabhängigkeit aufweisen muß. Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit dieser Folgerung für die quantitative chemische Analyse mit Sekundärstrahlen sowie für theoretische Überlegungen haben G. v. Hevesy und der Verfasser diese letzte Folgerung experimentell nachgeprüft.

2. Die Untersuchung wurde mit einer Sekundärstrahlröhre[2]) ausgeführt, die das Arbeiten mit reiner Sekundärstrahlung gestattet, und mit einem Hochvakuumspektrographen nach Siegbahn, der mit einem doppelten Spalt versehen war, um eine gleichmäßige Belichtung sicher-

---

[1]) H. R. Robinson, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 445, 1923; Derselbe u. C. L. Young, ebenda (A) **128**, 92, 1930.

[2]) E. Alexander u. A. Faessler, ZS. f. Phys. **68**, 260, 1931.

zustellen[1]). Der Sekundärstrahler bestand aus einem Silberblech. Als erregende Strahlung diente die Bremsstrahlung von Wolfram.

Bei der einen Versuchsreihe wurde die Bremsstrahlung mit 8 kV Gleichspannung erzeugt. Ihre Grenzwellenlänge war demnach 1,54 Å. Bei der anderen Versuchsreihe betrug die Anregungsspannung 22 kV. Hier wurde zwischen Antikathode und Strahler eine Aluminiumfolie von 75 μ Dicke derart eingeschaltet, daß nur die Primärstrahlen geschwächt wurden, die Sekundärstrahlen aber ungehindert in den Spektrographen gelangen konnten. Es wurde dadurch erreicht, daß der weiche Anteil des Bremsspektrums, der die Anregung beim ersten Versuch bewirkte, weitgehend absorbiert wurde. Die bei der ersten Versuchsreihe wirksame mittlere Wellenlänge von 2,6 Å wurde in der zweiten Versuchsreihe bis auf etwa 1% absorbiert, die Grenzwellenlänge betrug 0,56 Å, so daß die mittlere wirksame Wellenlänge des zweiten Versuchs sich zu 1,3 Å ergibt. Die anregenden Frequenzen verhalten sich demnach in den beiden Versuchen annähernd wie 1 : 2.

Verglichen wurde die Intensität der Ag $L\beta_2$- und $L\beta_3$-Linie, von denen die erste aus dem L_{III}- und die zweite aus dem L_I-Niveau stammen. Das Ergebnis der Messungen ist aus der Tabelle zu ersehen.

Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Ag $L\beta_2$- *und* Ag $L\beta_3$-*Linie von der erregenden Wellenlänge.*

Anregungsspannung kV	Effektive Wellenlänge	Intensitätsverhältnis $\beta_2 : \beta_3$	Veränderung des Intensitätsverhältnisses
8	2,6	100 : 25	1 : 2,4
22	1,3	100 : 60	

Ein qualitativer Nachweis der obigen Folgerung wurde von Skinner im Falle der β_2- und β_3-Linie von Ce bereits im Jahre 1925 erbracht[2]). Eine quantitative Untersuchung konnte damals noch nicht ausgeführt werden, weil beim damaligen Stand der Röntgentechnik Sekundärstrahlung, die ausreichend intensiv und genügend frei von Primärstrahlung ist, nicht zur Verfügung stand. Erst durch die Konstruktion von Coster und Druyvesteyn wurde es möglich, eine solche Strahlung zu erzeugen[3]).

3. *Prüfung der Schurschen Formel für die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption im L-Gebiet.* Bezeichnet man mit $h\nu$ die Energie der an-

[1]) Vgl. dazu G. v. Hevesy, Chemical Analysis by X-rays, S. 107. New York 1932 (im Druck).

[2]) H. W. B. Skinner, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 39, 1925.

[3]) D. Coster u. M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **40**, 765, 1927.

regenden Strahlung, mit I_L die mittlere Anregungsenergie der drei L-Niveaus und mit a_{I}, a_{II} bzw. a_{III} die Absorptionswahrscheinlichkeit in den Niveaus L_{I}, L_{II} bzw. L_{III}, so soll nach Schur[1])

$$\frac{a_{\mathrm{II}} + a_{\mathrm{III}}}{a_{\mathrm{I}}} = \frac{I_L}{h\nu + 3\,I_L}\left(3 + 8\,\frac{I_L}{h\nu}\right)$$

sein. Setzt man in die Formel die obigen Daten ein, so erhält man für den ersten Versuch (8 kV):

$$\frac{260}{350 + 3 \cdot 260}\left(3 + 8\,\frac{260}{350}\right) = 1{,}6$$

und für den zweiten Versuch:

$$\frac{260}{700 + 3 \cdot 260}\left(3 + 8\,\frac{260}{700}\right) = 0{,}7.$$

Hieraus ergibt sich für die Veränderung von $a_{\mathrm{II}} + a_{\mathrm{III}}/a_{\mathrm{I}}$ und damit auch das Intensitätsverhältnis für die beiden Versuche der Wert 2,3. (Es ergibt sich derselbe Wert, wenn man die genaue Rechnung unter Berücksichtigung 1. der Intensitätsverteilung des Bremsspektrums und der Absorption in der Aluminiumfolie, 2. der Absorption der anregenden und der emittierten Strahlung im Strahler selbst und 3. der Absorptionswahrscheinlichkeit nach Schur durchführt.)

Die Übereinstimmung des berechneten Wertes von 2,3 mit dem experimentell bestimmten Wert von 2,4 ist demnach recht befriedigend, da der Fehler der Intensitätsbestimmung in dem vorliegenden Falle wohl 20% erreichen kann.

4. Bei der Anregung mit Kathodenstrahlen fand man für das Intensitätsverhältnis von zwei L-Linien, falls man nur die Energie der Kathodenstrahlen ausreichend hoch wählt, keine derartige Abhängigkeit von der Spannung. Auch wir haben bei Vornahme entsprechender Versuche, die ebenfalls einmal mit 8 kV und einmal mit 22 kV ausgeführt wurden; für dasselbe Intensitätsverhältnis $L\beta_2 : L\beta_3$ bei Silber den *konstanten* Wert 100 : 45 feststellen können. Es besteht demnach ein wesentlicher Unterschied bei den Intensitätsverhältnissen in der primären und der sekundären Röntgenspektroskopie.

5. Für die quantitative chemische Spektralanalyse mit Sekundärstrahlen läßt sich aus der obigen Feststellung folgern, daß das Intensitätsverhältnis von Linien, die aus verschiedenen Niveaus stammen, wellenlängenabhängig und also, wenn man mit Bremsstrahlung anregt, erheblich

[1]) A. Sommerfeld u. G. Schur, Ann. d. Phys. (5) **4**, 409, 1930 und G. Schur, ebenda, S. 433.

spannungsabhängig ist. Es muß demnach die Analyse bei der Erregungsspannung ausgeführt werden, bei der das Intensitätsverhältnis der zu vergleichenden Linien bestimmt wurde.

6. Beim Vergleich der Emission mit der Absorption muß berücksichtigt werden, daß nicht jedes absorbierte Quant zur Emission eines Röntgenquants führt, daß vielmehr die Fluoreszenzausbeute eine unvollkommene ist (Augereffekt). Bei der obigen Überlegung wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß die Fluoreszenzausbeute für die Emission der Ag $L\beta_2$- und $L\beta_3$-Linie von der anregenden Wellenlänge unabhängig ist. Bezeichnet man mit a die Gesamtabsorption, mit φ_L die Gesamtfluoreszenzausbeute, mit a_{I}, a_{II}, a_{III} wie oben die Absorptionswahrscheinlichkeiten der einzelnen Niveaus, mit $\varphi_{L_{\mathrm{I}}}$, $\varphi_{L_{\mathrm{II}}}$, $\varphi_{L_{\mathrm{III}}}$ die konstanten Fluoreszenzausbeuten der einzelnen Niveaus L_{I}, L_{II}, L_{III}, so ist

$$a \cdot \varphi_L = a_{\mathrm{I}} \cdot \varphi_{L_{\mathrm{I}}} + a_{\mathrm{II}} \cdot \varphi_{L_{\mathrm{II}}} + a_{\mathrm{III}}\, \varphi_{L_{\mathrm{III}}}.$$

Wenn die drei φ-Werte verschieden groß sind, und die drei a-Werte, wie nachgewiesen, von der Wellenlänge abhängen, muß also auch φ, die Gesamtfluoreszenzausbeute, von der Wellenlänge abhängen.

Zusammenfassung.

1. Das Intensitätsverhältnis Ag $L\beta_2$: Ag $L\beta_3$ verschiebt sich bei Sekundäranregung von 4 : 1 auf 1,33 : 1, bei der Abnahme der anregenden Wellenlängen von 2,6 auf 1,3 Å.

2. Das relative Absorptionsverhältnis in dem L-Niveau des Silbers wird in seiner Abhängigkeit von der anregenden Wellenlänge in Übereinstimmung mit der Theorie von Schur gefunden.

3. Der obige Befund erfordert, daß bei der quantitativen Röntgenspektroskopie mit Sekundärstrahlen, wenn die Anregung mit Bremsstrahlung erfolgt, die Analyse bei derjenigen Spannung ausgeführt werden muß, bei der das Intensitätsverhältnis der zu vergleichenden Linien bestimmt wurde, falls diese nicht aus korrespondierenden Niveaus stammen.

Über die Reflexion und Absorption langwelliger Röntgenstrahlen[1]).

Von **E. Dershem** in Chicago und **M. Schein** in Zürich.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1932.)

Mit Hilfe einer photographisch-photometrischen Methode werden die Absorptionskoeffizienten der Gase He, Ne, Ar, Kr, Xe, N_2, O_2, CO_2 und Luft für die K_α-Linie des Kohlenstoffs ($\lambda = 44{,}6$ Å) gemessen. Die Abhängigkeit des atomaren Absorptionskoeffizienten μ_a von der Atomnummer z kann im Gebiet zwischen der K- und L-Absorptionsgrenze in der Nähe der Wellenlänge 44 Å durch die Formel $\mu_a = 1{,}65 \cdot 10^{-23} \cdot z^{4{,}4}$ wiedergegeben werden. Aus Reflexionsmessungen an einer Quarzoberfläche wird für die Wellenlänge $\lambda = 44{,}6$ Å als wahrscheinlichster Wert des Brechungsindexes von Quarz $n = 1 - \delta = 0{,}9952$ gefunden.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziele unternommen, um im Wellenlängengebiet zwischen Ultraviolett- und Röntgenstrahlen die Probleme der Reflexion, Brechung und Absorption zu untersuchen. Es ist zweifellos von großem Interesse zu erfahren, wie weit sich einerseits die Gesetze der Röntgenstrahlen, andererseits die des Lichtes auf dieses Zwischengebiet übertragen lassen.

Seitdem es Compton und Doan[2]) im Jahre 1925 zum erstenmal gelungen war, ein Röntgenspektrum mit Hilfe von optischen Liniengittern zu erhalten und die genauen Bedingungen zu ermitteln, unter denen die Gitter zu verwenden sind, ergab sich die experimentelle Möglichkeit auch ins Gebiet extrem langwelliger Röntgenstrahlen erfolgreich vorzudringen. Denn die Spektroskopie mit Hilfe von Kristallgittern ist bei Röntgenwellen, länger als 10 Å mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden, da man nur mit äußerster Mühe Kristalle herstellen kann, die die hierfür notwendigen extrem großen Gitterkonstanten aufweisen.

Durch die zielbewußte Anwendung von Liniengittern aus Glas ist es dann in den folgenden Jahren Thibaud, sowie Siegbahn und seinen Mitarbeitern gelungen, eine umfangreiche Spektroskopie an Emissionslinien der verschiedenen Elemente zu entwickeln, die an Präzision derjenigen im gewöhnlichen Röntgengebiet kaum mehr nachsteht. Im Gegensatz

---

[1]) Vgl. die Arbeiten ähnlichen Inhalts: Phys. Rev. **37**, 1238, 1931; **37**, 1246, 1931.

[2]) A. H. Compton u. R. L. Doan, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 598, 1925.

hierzu befindet sich die Erforschung aller anderen optischen Eigenschaften noch ganz am Anfang ihrer Entwicklung. Die Absorptionskanten der Elemente sind, außer einigen wenigen Beispielen[1]), nur mit Hilfe von indirekten photoelektrischen Methoden[2]), die aber nicht sehr genau sind, bestimmt worden. Ebenso ist über die Reflexion und Brechung außerordentlich wenig bekannt[3]). Gerade diese Fragen scheinen uns nun, wie wir schon anfänglich hervorgehoben haben, besonders interessant, da sich im betrachteten Spektralgebiet Röntgenphysik und Ultraviolettoptik überkreuzen und man darüber Näheres zu erfahren hofft, ob ein kontinuierlicher Übergang der optischen Eigenschaften der Röntgenstrahlen in die des gewöhnlichen Lichtes vorhanden ist. Man muß sich allerdings von vornherein darüber klar sein, daß wegen der enormen Absorbierbarkeit der Strahlen man großen versuchstechnischen Schwierigkeiten begegnen wird, die erst stufenweise zu überwinden sind.

Wollen wir zuerst das Problem der Bestimmung des Brechungsindex ins Auge fassen, so ist von allen zurzeit bekannten Methoden wohl die einzige, die in Frage kommt, die Methode der Totalreflexion. Die Abweichung vom Braggschen Gesetz ist für zuverlässige Bestimmungen im extrem langwelligen Röntgengebiet nicht anwendbar, da keine genauen Wellenlängenmessungen mit Hilfe von Kristallgittern möglich sind.

Daß gewöhnliche Röntgenstrahlen total reflektiert werden können, zeigte zum erstenmal A. H. Compton[4]). Es handelte sich um die Molybdän-K_α-Linie, die auf eine Glasplatte auffiel. Aus allen folgenden Untersuchungen über Totalreflexion ergab sich für den Brechungsindex der Röntgenstrahlen stets ein Wert kleiner als 1. Vorausgesetzt, daß dieses Verhalten beim Übergang zu sehr langen Röntgenwellen erhalten bleibt, so kann auch hier die Methode der Totalreflexion zur Bestimmung des Brechungskoeffizienten verwendet werden. Die Hauptschwierigkeit, die dabei entsteht, ist die außerordentlich große Absorption, die diese langen Röntgenwellen in festen Körpern erfahren. Der Einfluß der Absorption macht sich in dem Sinne bemerkbar, daß die Überschreitung des Grenzwinkels der Totalreflexion mit keinerlei scharfem Abfall der Intensität verbunden ist. Eine Bestimmung

---

[1]) J. Thibaud, Nature **121**, 321, 1928; H. Neufeldt, ZS. f. Phys. **68**, 659, 1931.

[2]) P. Holweck, Ann. d. Phys. **17**, 5, 1922; C. R. **180**, 266, 658, 1925. Ferner vgl. vollständiges Literaturverzeichnis bei A. E. Lindh im Handb. d. Experimentalphys. **24** [2], S. 381.

[3]) E. Dershem, Phys. Rev. **34**, 1015, 1929; J. Thibaud, Journ. d. phys. (7) **1**, 37, 1930.

[4]) A. H. Compton, Phil. Mag. **45**, 1121, 1923.

des Brechungsindex aus der experimentell ermittelten Reflexionskurve wird daher nur bei Kenntnis des Absorptionskoeffizienten des reflektierenden Materials möglich. Und zwar geschieht die theoretische Auswertung auf Grund der Fresnelschen Reflexionsformeln, deren Gültigkeit wir im extrem langwelligen Röntgengebiet voraussetzen wollen. Nun sind aber über die Werte des Absorptionskoeffizienten in diesem Spektralbereich keine einigermaßen sicheren Angaben bekannt, denn alle früheren Untersuchungen wurden nur vermittelst gefilterter Strahlung mehr oder weniger unbekannter Zusammensetzung durchgeführt [vgl. Holweck[1]), Laird[2]), Kurtz[3])].

Es entstand demnach für uns das Problem, eine Methode auszuarbeiten, um im extrem langwelligen Röntgengebiet genaue Werte von Absorptionskoeffizienten zu gewinnen. Dies ist an festen Materialien dadurch erschwert, daß man hierzu sehr dünne Schichten herstellen muß, deren absorbierende Schichtdicke genau zu bestimmen nicht einfach ist[4]). Daher schien uns viel aussichtsreicher, die Untersuchungen an Gasen auszuführen, da der Gasdruck und die Länge der absorbierenden Gasschicht sehr genau gemessen werden können, und man damit exakte Werte des Massenabsorptionskoeffizienten erhalten kann. Sind diese für eine größere Anzahl von Gasen bekannt, so wird man hieraus leicht das Gesetz für die Abhängigkeit des atomaren Absorptionskoeffizienten von der Ordnungszahl finden. Das so ermittelte Gesetz gilt natürlich auch für die Atome der festen Körper und liefert somit den Absorptionskoeffizienten des bei der Reflexion verwendeten Materials. Auf diese Weise ist es uns dann gelungen, eine experimentelle Reflexionskurve, die an Quarz mit der Wellenlänge der K_α-Linie des Kohlenstoffs, $\lambda = 44{,}6$ Å aufgenommen wurde, zur Bestimmung des Brechungsindex auszuwerten.

Im ersten Teil dieser Arbeit sind die Versuche zur Messung des Absorptionskoeffizienten an Gasen beschrieben.

I. Die Absorptionskoeffizienten der K_α-Linie des Kohlenstoffs in verschiedenen Gasen.

1. Einleitende Bemerkungen über die Absorption von Röntgenstrahlen. Betrachten wir ein paralleles, monochromatisches Röntgenbündel, welches

---

[1]) F. Holweck, C. R. **172**, 439, 1921.
[2]) E. R. Laird, Phys. Rev. **29**, 41, 1927.
[3]) H. Kurtz, Ann. d. Phys. **85**, 529, 1928.
[4]) Vgl. H. Neufeldt, l. c.

eine Schichtdicke d eines Materials durchläuft, so erfährt die Intensität desselben eine Schwächung nach dem Absorptionsgesetz:

$$J = J_0 \cdot e^{-\alpha d}.$$

Die Größe α nennt man den Schwächungskoeffizienten. Dieser hängt vom Material und von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen ab.

α setzt sich im gewöhnlichen Röntgengebiet aus zwei Teilen zusammen, aus der wirklichen Absorption und der Zerstreuung; wir schreiben daher für

$$\alpha = \mu + \sigma,$$

wo μ den sogenannten Photoabsorptionskoeffizienten und σ den Zerstreuungskoeffizienten bedeutet. Über die Größe von σ ist experimentell noch wenig bekannt. Bei den leichten Elementen beträgt σ nach der Thomsonschen Theorie etwa 0,2. Nach langen Wellen hin ist eine Zunahme zu erwarten. Wegen des außerordentlich starken Anstiegs von μ im langwelligen Gebiet bleibt aber σ für sehr weiche Röntgenstrahlen immer von einer ganz vernachlässigbaren Größenordnung. Der Gesamtschwächungskoeffizient α ist daher im langwelligen Röntgengebiet identisch mit dem Photoabsorptionskoeffizienten μ:

$$\alpha = \mu.$$

Beziehen wir letztere Größen auf die Masseneinheit des absorbierenden Stoffes von der Dichte ϱ, so erhalten wir

$$\frac{\alpha}{\varrho} = \frac{\mu}{\varrho},$$

den Massenabsorptionskoeffizienten. Schließlich führen wir den Absorptionskoeffizienten pro Atom ein, μ_a, indem wir μ/ϱ durch die Anzahl der Atome in der Masseneinheit dividieren.

Für den Fall der gewöhnlichen Röntgenstrahlen wurde durch frühere Untersuchungen festgestellt, daß μ_a durch eine Formel folgender Form sehr befriedigend dargestellt werden kann:

$$\mu_a = C \cdot z^p \cdot \lambda^n.$$

C ist hierbei eine Konstante, die davon abhängt, in welchem Gebiet der Röntgenabsorptionsgrenzen man sich befindet, z bedeutet die Atomnummer der Elemente und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Bis zu Wellenlängen von ungefähr 1 Å hat der Exponent p sehr angenähert den Wert 4 und n den Wert 3. Für längere Wellen wächst p an und n nimmt ab. Theoretische Formeln, die zur Ausrechnung der Größen C, p und n führen, wurden von mehreren Seiten vorgeschlagen; wir möchten jedoch an dieser Stelle auf dieselben nicht eingehen.

Die wichtigsten experimentellen Absorptionsformeln sind von Richtmyer und Warburton[1]), Allen[2]) und Gray[3]) angegeben worden.

Eine weitere sehr wichtige Untersuchung über Absorption von Röntgenstrahlen wurde von Jönsson[4]) durchgeführt. Jönsson gelang es, die Absorption in äußerst dünnen Metallschichten bis zu 12 Å zu messen. Aus seinen Ergebnissen folgert er, daß die Absorption pro K-Elektron $(\mu_e)_K$ für alle Elemente dargestellt werden kann durch:

$$(\mu_e)_K = c \cdot (z \cdot \lambda)^{f(z \cdot \lambda)},$$

d. h. $(\mu_e)_K$ ist eine eindeutige Funktion allein des Produktes von Ordnungszahl mal Wellenlänge. Diese Formel kann nach Jönsson auch für Wellenlängen länger als die K-Grenze angewendet werden, indem man $f(z \cdot \lambda)$ mit dem Verhältnis der Wellenlängen der K-Grenze zu derjenigen Absorptionsgrenze multipliziert, die die nächstgrößere Wellenlänge als die zur Absorption verwendete Strahlung besitzt. Dies fußt auf der empirischen Regel[5]), daß die Größenordnung des Absorptionssprunges an der K-Kante sehr nahe gleich ist dem Verhältnis der Wellenlängen der L_{I}-Kante zu der der K-Kante.

Jönsson gibt eine Tabelle an, in der die experimentellen Werte von $f(z \cdot \lambda)$ für eine große Zahl von $z \cdot \lambda$-Werten zusammengestellt sind. Aus dieser Tabelle können die Absorptionskoeffizienten für verschiedene Elemente und für verschiedene Wellenlängen im Bereich $8 < z \cdot \lambda < 790$ entnommen werden.

Schließlich sei noch die Arbeit von Woernle[6]) erwähnt, der die Absorption einiger Gase im Wellenlängengebiet 2,3 bis 9,9 Å untersucht hat und fand, daß das von Jönsson vorgeschlagene Gesetz, für leichte Elemente nicht mehr genau erfüllt ist; es zeigen sich vielmehr ganz systematische Abweichungen. Die Messungen von Woernle deuten an, daß der Exponent von z im L-Absorptionsgebiet allgemein größer ist als im K-Gebiet. All diese Absorptionsformeln beziehen sich auf ein Wellenlängengebiet kleiner als 12 Å. Man wird wohl kaum annehmen dürfen, daß sie für so lange Wellen, wie die K_α-Linie des Kohlenstoffs, $\lambda = 44{,}6$ Å, Gültigkeit besitzen.

2. Versuchsanordnung und Meßmethode. Die Apparatur, die zur Absorptionsmessung an Gasen diente, ist in der Fig. 1 wiedergegeben.

---

[1]) F. K. Richtmyer u. F. W. Warburton, Phys. Rev. **18**, 13, 1921.
[2]) S. J. M. Allen, ebenda **27**, 266, 1926.
[3]) J. A. Gray, International Critical Tables VI, S. 12, 1929.
[4]) E. Jönsson, Dissertation Uppsala 1928.
[5]) F. K. Richtmyer, Phys. Rev. **27**, 1, 1926.
[6]) B. Woernle, Ann. d. Phys. **5**, 475, 1930.

Ein Bündel von Röntgenstrahlen, herrührend von der Antikathode einer wassergekühlten Spezialröntgenröhre, tritt durch den Spalt S_1, der mit einem dünnen Celluloidfilm bedeckt war, in den Spektrographen ein. Das Röntgenbündel passiert dann den Spalt S_2 und fällt in streifender Inzidenz auf das Plangitter G. Dasselbe war aus Glas hergestellt und besitzt 600 Striche/mm. Der Glanzwinkel beim Einfall betrug $4^0\,40'$, das Gitter reflektiert dann die K_α-Linie des Kohlenstoffs in I. Ordnung sehr

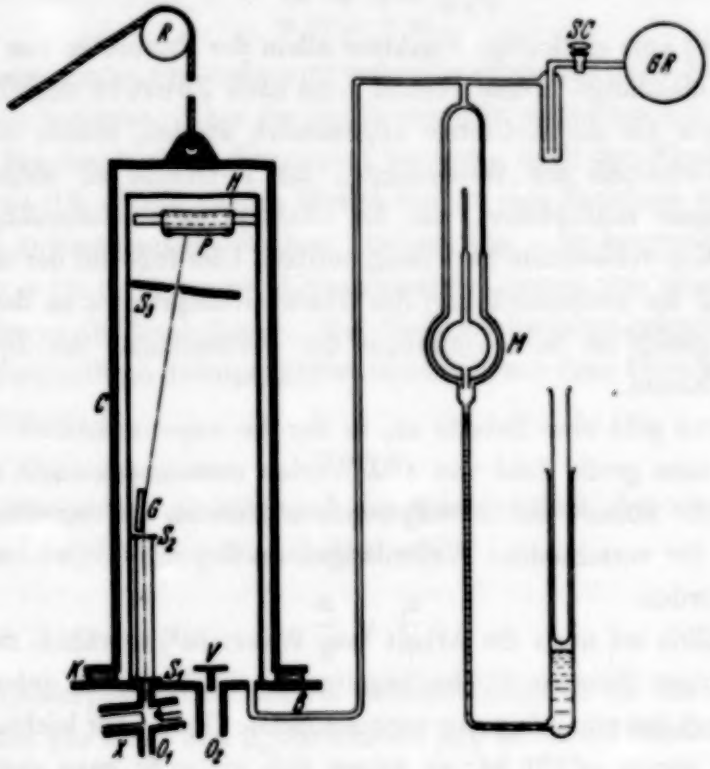


Fig. 1.

intensiv. Zur Ausblendung der Wellenlänge $\lambda = 44{,}6$ Å aus dem Gesamtspektrum des Reflexionsgitters diente der verstellbare, schmale Spalt S_3. Bei P liegt die photographische Platte, die sich in einem horizontal verschiebbaren Plattenhalter H befindet. Dieser konnte senkrecht zum Röntgenstrahl in gleichen Schritten vorwärts bewegt werden, und zwar mit Hilfe eines von außen her betätigten Elektromagneten, der auf dem Bilde nicht gezeichnet ist.

Der ganze Spektrograph wurde zur Justierung, sowie zum Auswechseln der Platten, durch Heben des Zylinders C geöffnet. Dies geschah vermittelst der Rolle R. Bei geschlossenem Spektrographen ruhte der untere Teil des Zylinders C auf einem aus schwefelfreiem Gummi herausgeschnittenen

Ring K, der eine vakuumdichte Verbindung zwischen Spektrograph und Grundplatte B vermittelte.

Die Röntgenröhre sowie der Spektrograph konnten vermittelst je eines Aggregats von Hg-Diffusionspumpen evakuiert werden. Durch passend angebrachte Quecksilberfallen, die mit flüssiger Luft gekühlt waren, wurde der Hg-Dampf von der Apparatur ferngehalten. Zwecks raschen Auspumpens des sehr voluminösen Spektrographen wurde das elektromagnetisch betätigte Ventil V gebaut.

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlen wurde eine Spezialkonstruktion einer Niedervoltröhre von Dershem[1]) verwendet; Fig. 2 stellt einen Schnitt durch die Röhre dar. Wir wollen hier nur einige der wesentlichsten Punkte in der Konstruktion der Röhre hervorheben: Als Abstand zwischen

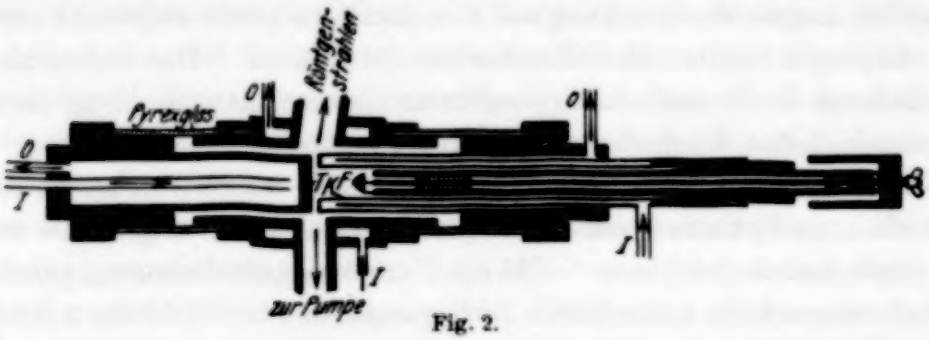


Fig. 2.

der Glühkathode F und der Antikathode T war 3 mm gewählt. Dieser Abstand ist kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle bei dem verwendeten Druck in der Röhre. Die Röhre wird dann bekanntlich viel durchschlagsicherer als bei größeren Entfernungen der Kathode von der Antikathode. Der geringe Abstand hatte aber noch einen weiteren Vorteil: Da nämlich wegen Mangel an Restgasen der ganze Strom von den Elektronen der Glühkathode getragen wird, so wird bei kleinen Spannungen an der Röntgenröhre die Stromstärke durch den großen Einfluß der negativen Raumladung sehr bald nach oben begrenzt. Eine Verkleinerung der Entfernung zwischen den Elektroden reduziert kräftig diesen Raumladungseffekt. Die Röhre gab bei 1000 Volt Spannung einen Sättigungsstrom von 200 mA.

Als Glühdrähte wurden stets reine Wolframdrähte verwendet. Der Glühdraht, die Antikathode aus Wolfram[2]) und die Fokussierungsröhre K

[1]) E. Dershem, Journ. Opt. Soc. Amer. **18**, 127, 1929.

[2]) Beim Betrieb der Röhre bildet sich bei nicht allzu hohen Stromstärken (etwa 20 mA) ein Kohlenstoffüberzug auf der Antikathode; derselbe entsteht durch Zersetzung der organischen Fettdämpfe, die in der Röhre stets vorhanden sind und von den Dichtungen der Schliffe mit Hahnfett herrühren.

konnten einzeln vermittelst eingepaßter Schliffe von der Röhre entfernt oder neu eingesetzt werden. Die Isolation der Einzelteile geschah mit Pyrexglasröhren, die mit den Metallteilen zusammengekittet waren. Zur Kühlung der Kittstellen, der Schliffe, sowie der Antikathode wurde zirkulierendes Wasser verwendet; das Wasser tritt jeweils bei *J* ein und bei *O* aus. Das Einsetzen von neuen Wolframglühdrähten hat sich von Zeit zu Zeit als notwendig erwiesen, was aber bei der leichten Zerlegbarkeit der Röhre mühelos geschehen konnte.

Die Spannung an der Röhre wurde vermittelst eines Hochspannungstransformators erzeugt, der primär mit 220 Volt Wechselstrom gespeist worden ist. Die Spannung von 220 Volt war über eine variable gegenseitige Induktion zur Primärspule des Transformators geleitet. Durch Variation derselben konnte die Spannung am Transformator genau eingestellt werden. Zur Kontrolle diente ein Voltmeter im Primärkreis. Der Strom im Sekundärkreis des Transformators wurde an einem Milliamperemeter dauernd abgelesen. Das Übersetzungsverhältnis des Transformators betrug 120, so daß bei der stets verwendeten Primärspannung von 23 Volt an der Röhre eine effektive Spannung von rund 2700 Volt lag. Die Röntgenröhre wurde mit einem konstanten Strom von 22 mA betrieben. Aufnahmen von passender Schwärzung wurden unter diesen Bedingungen in 1 bis höchstens 3 Minuten Expositionszeit erhalten.

Zum Photographieren wurden Eastman Röntgenplatten und besonderer Röntgenentwickler verwendet. Die Schwärzungen auf der photographischen Platte sind mit Hilfe eines lichtelektrischen Photometers ausgemessen worden. Dasselbe war im Ryerson Laboratory hergestellt worden und wird noch an anderer Stelle beschrieben werden. Hier seien über die Wirkungsweise des Photometers nur ein paar Worte gesagt: Das Licht einer kleinen, sehr konstant brennenden Glühlampe fiel durch ein System feiner Spalte auf eine Kaliumhydrürzelle, die mit einem Einfandenelektrometer in Verbindung stand. Die photographische Platte befand sich dicht hinter einem sehr feinen Spalt und konnte vermittelst einer genau einstellbaren Schraube senkrecht zum Lichtstrahl bewegt werden. Es wurde dann jedesmal die wohldefinierte Potentialdifferenz eines Elektrometers zwischen zwei bestimmten Skalenteilen gemessen, erstens für die ungeschwärzten Stellen zwischen den Linien und zweitens für die Linien selbst. Wiederholte Messungen an ein und derselben Linie ergaben Abweichungen in den Elektrometerablesungen kleiner als 1%.

Die Apparatur wurde im Betrieb folgendermaßen verwendet: Bei offenem Ventil *V* (vgl. Fig. 1) wird der Spektrograph bis zu einem Druck

von 10^{-5} mm Hg evakuiert; die Drucke konnten vermittelst sorgfältig geeichter McLeod-Manometer kontrolliert werden, und zwar sowohl auf der Seite der Röntgenröhre, als auch auf der Seite, wo die Gase hereingelassen wurden. M (Fig. 1) stellt ein solches Doppel-McLeod dar, um in einem möglichst großen Bereich der Gasdrucke messen zu können. Bei evakuiertem Spektralapparat werden nun mehrere Aufnahmen der K_α-Linie des Kohlenstoffs bei verschieden langen Expositionszeiten gemacht. Dann wird das Ventil V geschlossen und vom Reservoir G. R. (Fig. 1) aus, gerade so viel Gas in den Spektrographen hereingelassen, daß die Absorption ein wenig mehr als 50% betrug. Nun werden mit Gas eine Reihe von Aufnahmen gemacht; die Expositionszeiten waren dabei so gewählt, daß sie Schwärzungen ergaben, die jeweils zwischen den hellsten und dunkelsten Linien, die vorher ohne Gasfüllung erhalten worden waren, lagen. Während der Aufnahmen mit Gasfüllung wurde der Druck im Spektrographen am Manometer M (Fig. 1) dauernd kontrolliert. Schließlich wurde das Ventil V wieder geöffnet, das Gas ausgepumpt und eine Reihe von Aufnahmen gemacht mit den gleichen Expositionsdauern, wie zu Anfang des Versuchs (ohne Gasfüllung im Spektrographen). All diese Aufnahmen konnten auf einer einzigen photographischen Platte erhalten werden, indem diese von außen her schrittweise verschoben wurde. Durch die Aufnahmen zu Anfang und zu Ende wurde jeweils kontrolliert, ob die Intensität der Röntgenröhre konstant blieb.

Es gelangten folgende Gase zur Untersuchung: Luft, He, Ne, Ar, Kr, Xe, CO_2, O_2 und N_2. Die Edelgase wurden von der Air Reduction Sales Company geliefert und waren garantiert spektralrein. Dies konnte durch spektroskopische Beobachtungen bestätigt werden. Alle Gase wurden durch mehrere Fallen geleitet, die je nach der Verflüssigungstemperatur der verwendeten Gase mit flüssiger Luft oder mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton gekühlt waren. CO_2 wurde durch Erhitzen von $MgCO_3$ gewonnen, O_2 durch Elektrolyse von $Ba(OH)_2$. Zu dieser Elektrolyse war ein Dreielektrodenapparat nach Gaede verwendet worden. N_2 wurde durch Erhitzen von Natriumacid im Vakuum hergestellt.

Sehr wesentlich für die beschriebene Methode der Absorptionsmessung war die Herstellung der dünnen Celluloidhäutchen, die ein vakuumdichtes Fenster zwischen Spektrograph und Röntgenröhre bildeten. Diese Filme haben sich durchweg sehr gut bewährt. Bei genügend dünnen Exemplaren, die ohne Mühe erhalten werden konnten, war die Absorption der K_α-Linie des Kohlenstoffs kaum merkbar. Die Filme wurden auf die Weise hergestellt, daß man einen kleinen Tropfen des in einem Gemisch von Aceton

und Amylacetat gelösten Celluloids auf eine von Luft befreite, saubere Wasseroberfläche brachte. Es bildet sich dabei eine sehr schöne, gleichmäßig dicke Celluloidhaut auf dem Wasser aus. Im Michelsonschen Interferometer untersucht, zeigte sich bei den meisten Exemplaren nicht die geringste Verzerrung der Interferenzstreifen, d. h. die Schichten hatten eine homogene Dicke. Die Dicke selbst wurde durch Wägung bestimmt und im Durchschnitt zu etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-4}$ mm gefunden. Diese Filme hielten durchweg Drucke bis zu mehreren cm Hg aus, einige sogar bis zu $^1/_3$ Atmosphäre.

Für alle verwendeten Gase waren die Filme weitaus genügend widerstandsfähig, da die zur Absorption nötigen Drucke von $^1/_{10}$ mm bis höchstens einige mm Hg variierten.

Der Massenabsorptionskoeffizient der verschiedenen Gase wurde aus der Gleichung

$$\frac{J}{J_0} = e^{-\frac{\mu}{\varrho} \cdot d}$$

ermittelt, wo d die Länge des vom Röntgenstrahl durchlaufenen Weges vom Celluloidfenster bis zur photographischen Platte ist. Diese Länge d betrug 57,7 cm. Die Dichte des Gases ϱ wurde jeweils aus der Messung von Druck und Temperatur ermittelt.

Das Intensitätsverhältnis J/J_0 wurde aus der Messung der Schwärzung der photographischen Platte und aus den Expositionsdauern der Aufnahmen mit und ohne Gasfüllung bestimmt. Es wurden mehrere Methoden ausprobiert, um dieses Verhältnis aus der Schwärzung genau zu bestimmen.

Bei der ersten Methode wurden zunächst vier Linien ohne Gasfüllung mit verschiedenen Expositionszeiten auf das eine Ende der Platte photographiert, gefolgt von sieben Linien durch das Gas hindurch, wobei die Schwärzungen dieser letzteren alle zwischen denen ohne Gas lagen. Schließlich werden nochmals vier Aufnahmen ohne Gas gemacht, und zwar mit den gleichen Expositionszeiten wie zu Anfang. Nun wurde mit Hilfe des Photometers die Abhängigkeit der Schwärzung der Vakuumaufnahmen von der Expositionszeit bestimmt und in einer Kurve aufgetragen. Aus dieser Kurve konnte nun für jede Aufnahme durch das Gas hindurch diejenige Expositionszeit entnommen werden, die nötig gewesen wäre, um im Vakuum die gleiche Schwärzung zu erzeugen oder mit anderen Worten ausgedrückt: es wurde unter den Aufnahmen ohne Gas diejenige ermittelt, die die gleiche Schwärzung besaß, wie die betreffende Aufnahme durch das Gas hindurch. Dann gibt das Verhältnis der Expositionsdauern dieser beiden Aufnahmen das gesuchte Intensitätsverhältnis, denn im Röntgen-

gebiet sind mit sehr großer Annäherung für alle Plattensorten die Schwarzschildschen Exponenten gleich 1, und man kann daher mit dem Bunsenschen Reziprozitätsgesetz rechnen. Jede einzelne Linie, die mit Gasfüllung aufgenommen wurde, ermöglicht daher je eine unabhängige Bestimmung dieses Intensitätsverhältnisses.

Die zweite Methode wurde in den Fällen angewendet, wo die Zahl der Aufnahmen im Vakuum zu gering war, um eine genaue Kurve der Schwärzung als Funktion der Expositionszeit zu zeichnen. Sie bestand darin, daß Hilfsplatten aufgenommen wurden, aus denen sich sehr genaue Schwärzungskurven ermitteln ließen. Für jede dieser Hilfsplatten konnte je eine solche Kurve gezeichnet werden. Es sei dann T_V die Expositionsdauer einer Aufnahme im Vakuum und T_{VH} die Zeit, die nötig ist, um die gleiche Schwärzung auf der Hilfsplatte zu erzeugen; ferner T_G die Expositionszeit einer Aufnahme mit Gasfüllung und T_{GH} die Zeit, die notwendig ist, um die gleiche Schwärzung auf der Hilfsplatte zu erzeugen, so ist:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{T_V}{T_G} \cdot \frac{T_{GH}}{T_{VH}}.$$

Es zeigte sich, daß die beiden eben auseinandergesetzten Methoden zu den gleichen Resultaten führen, wenn man den Mittelwert von einer größeren Zahl von Aufnahmen bildet.

3. Die Versuchsergebnisse. Die Resultate dieser Messungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Absorber	$\frac{\mu}{\varrho}$	$\mu_a \cdot 10^{19}$	Zahl der Beobachtungen	Wahrscheinlicher Fehler in %
He	3 600	0,238	104	1,0
CO_2	4 780	—	23	1,4
N_2	3 850	—	20	1,0
O_2	5 765	—	14	2,8
Ne	13 100	4,36	84	0,8
Ar	45 700	30,1	52	0,6
Kr	31 800	43,4	112	0,5
Xe	6 700	14,5	139	1,0
Luft	5 350	—	76	1,0
C	—	0,44	—	—
N	—	0,89	—	—
O	—	1,52	—	—

Der Absorptionskoeffizient für Kohlenstoff ist aus den Werten der Massenabsorptionskoeffizienten von CO_2 und O_2 berechnet, und zwar unter der Annahme, daß die chemische Bindung einen vernachlässigbar

kleinen Effekt auf die Größe des Absorptionskoeffizienten ausmacht. Dies scheint gerechtfertigt, wenn man bedenkt, welch einen enorm großen Effekt die Atomnummer auf die Absorption ausübt, im Gegensatz zur Anzahl der Elektronen im Molekül. Als Beispiel sei die Absorption von Neon mit zehn Elektronen erwähnt, die ganz bedeutend viel größer ist als die vom Molekül CO_2 mit 22 Elektronen.

In der Fig. 3 ist für diejenigen Elemente, die in das gleiche Absorptionsgebiet zwischen K- und L_I-Grenze fallen, das sind C, N, O und Ne der Logarithmus des atomaren Absorptionskoeffizienten als Funktion des Logarithmus der Atomnummer aufgetragen. Die Punkte liegen sehr schön auf einer Geraden; dies bedeutet bekanntlich, daß μ_a bei der gemessenen Wellenlänge allein eine Funktion der Atomnummer ist, oder zumindest, daß ihre Abhängigkeit von irgendwelchen anderen Faktoren relativ sehr klein sein muß. Denn wir müssen bedenken, daß die Werte von μ_a für die Stoffe C, O und N aus Messungen an Molekülen (CO_2, O_2 und N_2) und für Ne an Atomen abgeleitet wurden und sie dennoch alle proportional zur gleichen Potenz der Atomnummer sind. Aus der Neigung der Geraden in Fig. 4 ergibt sich die folgende Formel für den Absorptionskoeffizienten:

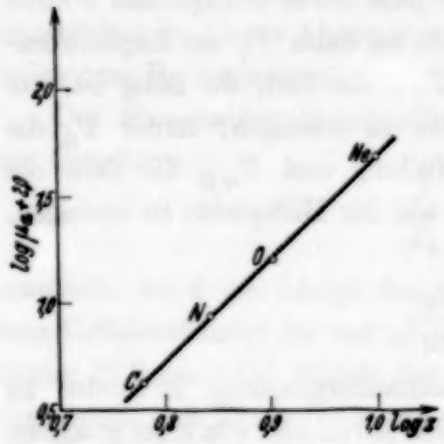


Fig. 3.

$$\mu_a = 1{,}65 \cdot 10^{-23} \cdot z^{4{,}4}.$$

Dieses Gesetz gilt in der Umgebung der Wellenlänge der K_α-Linie des Kohlenstoffs, $\lambda = 44{,}6$ Å und für Elemente, bei denen diese Wellenlänge zwischen die K- und L_I-Absorptionsgrenze fällt. Das Gesetz kann dazu verwendet werden, um den Absorptionskoeffizienten anderer Elemente für diese Wellenlänge zu bestimmen.

4. Diskussion der Resultate. Die Tabelle 1 (vgl. S. 405) enthält die Versuchsergebnisse. Alle Elemente, außer C, N, O und Ne, fallen in verschiedene Gebiete der Absorptionsgrenzen. Bemerkenswert scheinen uns folgende Tatsachen: Der Massenabsorptionskoeffizient von Kr($Z = 36$) und der von Xe($Z = 54$) ist kleiner als derjenige von Ar($Z = 18$), während der atomare Absorptionskoeffizient von Kr größer ist als der von allen anderen Atomen in der Tabelle. Dies könnte qualitativ dadurch erklärt werden, daß, da mit wachsender Atomnummer des Absorbers die K-, L-,

M- und N-Grenzen der Elemente überschritten werden, die Elektronen, die zu den höheren Schalen gehören, immer weniger zur Absorption beitragen. Dennoch scheint diese Abnahme der Absorption größer als man auf den ersten Blick hätte erwarten können. So z. B. besitzt das Atom Xenon 26 Elektronen, deren kritische Frequenzen weicher sind als 44,6 Å, und demnach können alle diese Elektronen zur Absorption der K_α-Linie des Kohlenstoffs beitragen; trotzdem absorbieren sie aber nur etwa die Hälfte, wie die 14 korrespondierenden Elektronen des Argonatoms.

Falls wir uns im Gebiet zwischen der K- und L_{I}-Kante des Absorbers befinden, so geben unsere experimentellen Resultate in der Gleichung

$$\mu_a = c \cdot \lambda^n \cdot z^p$$

für p den Wert 4,4. Der genaue Wert von n kann nicht direkt ermittelt werden, da nur eine Wellenlänge zur Beobachtung gelangte. Es ist aber wohl keine Frage, daß n für dieses Wellenlängengebiet beträchtlich kleiner ist als 3. Die Werte von μ_a, die man durch Extrapolation der Formeln von Richtmyer und Warburton, Allen und Gray errechnet, sind viel zu groß; sie sind in der Tabelle 2 in den Kolonnen 3, 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Absorber	$\mu_a \cdot 10^{19}$				
	experimentell	Richtmyer u. Warburton	Allen	Gray	Jönsson
He . . .	0,238	3,2	2,28	2,7	0,19
C	0,44	3,8	2,54	0,94	1,05
N	0,89	7,0	4,7	1,74	1,44
O	1,52	11,9	8,0	2,97	1,61
Ne . . .	4,36	29,8	19,6	7,24	2,63

Dies zeigt, daß entweder die Konstante C oder der Exponent von λ, oder beide, kleinere Werte für $\lambda = 44{,}6$ Å besitzen als im gewöhnlichen Röntgengebiet. Setzen wir den Wert von C gleich demjenigen von Richtmyer und Warburton, so resultiert für n der Wert von 2,24. Mit Hilfe der Formeln von Allen bzw. Gray ergibt sich $n = 2{,}27$ bzw. $n = 2{,}31$. Diese Werte von n sind nicht sehr zuverlässig, eines scheint aber sicher, daß der Exponent von λ wesentlich kleiner ist als im gewöhnlichen Röntgengebiet[1]).

Auf der anderen Seite liefert die Methode von Jönsson (Kolonne 6 in der Tabelle 2) Werte für den Absorptionskoeffizienten, die ungefähr

[1]) Nach einer neueren Untersuchung von Neufeldt, l. c., ist für Beryllium und Chrom im extrem langwelligen Röntgengebiet $n = 2{,}5$.

von der richtigen Größenordnung sind. Dies scheint im ersten Augenblick schwer zu verstehen, da die Annahme von Jönsson, daß die Absorption nur eine Funktion von $z \cdot \lambda$ ist, bedeutet, daß λ und z den gleichen Exponenten besitzen. Wenn aber der Exponent von z ansteigt auf 4,4, so muß der von λ abnehmen, falls man mit der Erfahrung in Einklang bleiben will. Man muß daher $z \cdot \lambda$ zu einer passend bestimmten Zwischenpotenz erheben, deren Wert sich aus den empirischen Daten der Absorptionskoeffizienten, die Jönsson tabellarisch zusammengestellt hat, entnehmen läßt. Und zwar ändert sich die im Exponenten stehende Größe $f(z \cdot \lambda)$ kontinuierlich von 3 auf 2,3, wenn die Werte von $z \cdot \lambda$ von 8 bis 800 variiert werden.

II. Die Bestimmung des Brechungsindex langwelliger Röntgenstrahlen aus Reflexionsmessungen an Quarz.

Wie wir schon an früherer Stelle hervorgehoben haben, läßt sich die Methode der Totalreflexion auch im extrem langwelligen Röntgengebiet zur Bestimmung des Brechungsindex verwenden, falls man die Gültigkeit der Fresnelschen Reflexionsformeln annimmt, und der Wert des Absorptionskoeffizienten des reflektierenden Materials im fraglichen Wellenlängengebiet genau bekannt ist. Im ersten Teil dieser Arbeit ist eine Methode beschrieben, die es ermöglicht, den Absorptionskoeffizienten der K_α-Linie des Kohlenstoffs, $\lambda = 44{,}6$ Å, für eine größere Zahl von Gasen zu bestimmen. Auf Grund dieser Messungen wurde eine Formel angegeben, die im Gebiet zwischen der K- und L-Absorptionsgrenze Gültigkeit besitzt. Aus dieser Formel ist der Absorptionskoeffizient eines jeden Materials im genannten Gebiet zu entnehmen. Ein Material, das uns für Reflexionsuntersuchungen im langwelligen Röntgengebiet besonders vielversprechend schien, ist Quarz (SiO_2). Denn erstens kann Quarz sehr vollkommen poliert werden und zweitens besitzt es den besonderen Vorzug, daß die von uns verwendete Wellenlänge weit entfernt von den kritischen Frequenzen (Absorptionskanten) sowohl des Siliciums als auch des Sauerstoffs[1]) liegt. Daher läßt sich der Brechungsindex von Quarz mit großer Sicherheit theoretisch voraus berechnen.

Die experimentell zu ermittelnde Reflexionskurve kann dann direkt mit der Theorie verglichen werden, denn die zur Berechnung notwendigen Daten, nämlich die Werte des Brechungs- und Absorptionsindex, sind auf die eben geschilderte Weise bestimmbar. Dabei muß sich sofort zeigen, wieweit man mit Hilfe des theoretisch errechneten Brechungskoeffizienten

[1]) Die K-Kante von Si liegt bei $\lambda = 6{,}73$ Å, diejenige von O bei $\lambda = 23{,}5$ Å; die entsprechenden L_1Kanten befinden sich bei $\lambda \simeq 84$ Å und bei $\lambda \simeq 250$ Å.

zu einer Reflexionskurve gelangt, die sich mit dem Experiment befriedigend zur Deckung bringen läßt.

1. Theoretische Grundlagen. Um zu einer Formel zu gelangen, die das Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Intensität für verschieden große Einfallswinkel angibt, gehen wir in folgender Weise vor: Betrachtet man zuerst diejenige Komponente im Lichtstrahl, deren elektrischer Vektor senkrecht zur Polarisationsebene schwingt, so ist das Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Amplitude nach Fresnel durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{R_S}{E_S} = \frac{\cos\varphi - n\cdot\cos r}{\cos\varphi + n\cdot\cos r}. \tag{1}$$

Hier bedeuten φ und r den Einfalls- und Brechungswinkel (gemessen gegen das Einfallslot), n den Brechungsindex. Aus dem Snelliusschen Gesetz erhalten wir $\cos r = \sqrt{1 - \frac{\sin^2\varphi}{n^2}}$. Daher:

$$\frac{R_S}{E_S} = \frac{\cos\varphi - \sqrt{n^2 - \sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{n^2 - \sin^2\varphi}}.$$

Führen wir jetzt statt φ den Glanzwinkel Θ ein, wobei $\cos\varphi = \sin\Theta$ ist, so ergibt sich für

$$\frac{R_S}{E_S} = \frac{\sin\Theta - \sqrt{n^2 - (1 - \sin^2\Theta)}}{\sin\Theta + \sqrt{n^2 - (1 - \sin^2\Theta)}}. \tag{2}$$

Die Gleichung (2) gilt in dieser Form für den Fall, daß die Absorption des reflektierenden Mediums vernachlässigbar klein ist.

Gehen wir nun dazu über, die Absorption zu berücksichtigen, so muß man für den Brechungsindex n einen komplexen Wert $\mathfrak{n}$ einführen. Wir schreiben daher:

$$\mathfrak{n} = 1 - \delta - i\varkappa,$$

wobei $1 - \delta$ die Brechung und $\varkappa$ (Extinktionskoeffizient) die Absorption[1]) charakterisiert. Da sowohl δ als auch $\varkappa$ für unseren Fall klein ($\sim 10^{-3}$)

[1]) Zwischen $\varkappa$ und μ (dem linearen Absorptionskoeffizienten) besteht folgender Zusammenhang: Eine im Medium mit dem Brechungsindex $\mathfrak{n}$ sich fortpflanzende Welle wird dargestellt durch:

$$E = A\cdot e^{-i\omega\left(t - \frac{\mathfrak{n}}{c}x\right)} = A\cdot e^{-\frac{2\pi\varkappa}{\lambda}x}\cdot e^{+i\omega\left(t - \frac{x(1-\delta)}{c}\right)}.$$

In dieser Gleichung drückt $e^{-\frac{2\pi\varkappa}{\lambda}\cdot x}$ die Schwächung der Amplitude aus. Für die Gesamtschwächung der Intensität bekommt man dann:

$$e^{-\frac{4\pi\varkappa}{\lambda}x} = e^{-\mu x}.$$

Daher gilt:

$$\mu = \frac{4\pi\varkappa}{\lambda} \quad \text{und} \quad \varkappa = \frac{\mu\lambda}{4\pi}.$$

gegen 1 ist, so können wir die Quadrate δ^2 und $\varkappa^2$, sowie das Produkt $\delta \cdot \varkappa$ ohne einen merklichen Fehler zu begehen, gegen δ und $\varkappa$ vernachlässigen. Weiterhin handelt es sich bei der Rechnung nur um kleine Glanzwinkel Θ, d. h. wir dürfen $\sin\Theta$ durch Θ ersetzen. Diese Substitutionen und Vernachlässigungen in (2) eingeführt, erhält man:

$$\frac{R_S}{E_S} = \frac{\Theta - \sqrt{\Theta^2 - 2\delta - 2i\varkappa}}{\Theta + \sqrt{\Theta^2 - 2\delta - 2i\varkappa}}. \tag{3}$$

Um aus dieser Gleichung das Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Intensität zu finden, müssen wir R_S/E_S mit dem konjugiert komplexen Teil multiplizieren. Wir setzen:

$$\sqrt{\Theta^2 - 2\delta - 2i\varkappa} = a - ib \tag{4}$$

und erhalten für

$$\frac{R_S}{E_S} = \frac{\Theta - a + ib}{\Theta + a - ib}.$$

Dieser Ausdruck ergibt mit dem konjugiert komplexen multipliziert

$$\left|\frac{R_S}{E_S}\right|^2 = \frac{(\Theta - a)^2 + b^2}{(\Theta + a)^2 + b^2}. \tag{5}$$

Zur Bestimmung von a und b quadrieren wir die Gleichung (4):

$$\Theta^2 - 2\delta - 2i\varkappa = a^2 - b^2 - 2iab,$$

Die reellen und imaginären Teile auf beiden Seiten einander gleichgesetzt, ergibt:

$$a^2 - b^2 = \Theta^2 - 2\delta. \tag{6}$$

$$b = \frac{\varkappa}{a}. \tag{7}$$

Hieraus berechnet sich für a der Ausdruck

$$a = \sqrt{\frac{\Theta^2 - 2\delta + (2\delta - \Theta)^2 + 4\varkappa^2}{2}}, \tag{8}$$

und ebenso für b:

$$b = \frac{\varkappa}{\sqrt{\frac{\Theta^2 - 2\delta + (2\delta - \Theta)^2 + 4\varkappa^2}{2}}}. \tag{9}$$

In der ganzen Rechnung ist stets nur der positive Wert der Quadratwurzel berücksichtigt. Die Werte von a und b in (5) eingeführt, erhalten wir für das Intensitätsverhältnis $|R_S/E_S|^2$ der senkrechten Komponenten:

$$\left|\frac{R_S}{E_S}\right|^2 = \frac{\left(\Theta - \sqrt{\frac{\Theta^2 - 2\delta + (2\delta - \Theta)^2 + 4\varkappa^2}{2}}\right)^2 + \frac{2\varkappa^2}{\Theta^2 - 2\delta + (2\delta - \Theta)^2 + 4\varkappa^2}}{\left(\Theta + \sqrt{\frac{\Theta^2 - 2\delta + (2\delta - \Theta)^2 + 4\varkappa^2}{2}}\right)^2 + \frac{2\varkappa^2}{\Theta^2 - 2\delta + (2\delta - \Theta)^2 + 4\varkappa^2}}. \tag{10}$$

Der numerische Wert von $|R_S/E_S|^2$ kann bei Kenntnis der Größen Θ, δ und $\varkappa$ auf Grund dieser Formel direkt berechnet werden.

Für den Fall der parallelen Komponente des elektrischen Vektors ergeben die Fresnelschen Gleichungen:

$$\frac{R_P}{E_P} = \frac{n \cdot \cos\varphi - \cos\tau}{n \cdot \cos\varphi - \cos\tau}. \tag{11}$$

Wenn wir diesen Ausdruck in der gleichen Weise behandeln, wie dies bei den senkrechten Komponenten geschehen ist, so erhalten wir statt der Gleichung (5) die folgende Formel:

$$\left|\frac{R_P}{E_P}\right|^2 = \frac{(\Theta - 2\delta\Theta - a)^2 + (b - 2\varkappa\Theta)^2}{(\Theta - 2\delta\Theta + a)^2 + (b + 2\varkappa\Theta)^2}, \tag{12}$$

wobei a und b genau die gleichen Werte haben wie bei den senkrechten Komponenten.

Man ersieht aus (12), daß die reflektierte Intensität der parallelen Komponenten etwas geringer ist als die der senkrechten Komponenten. Für kleine Glanzwinkel Θ ist der Unterschied bei $\lambda = 44{,}6$ Å vernachlässigbar klein, denn die Größen $2\delta\Theta$ und $2\varkappa\Theta$ werden dann sehr klein. Wir können daher ohne Bedenken den Ausdruck (10) als theoretische Formel zur Auswertung einer Reflexionskurve verwenden.

Ähnliche Ausdrücke wie die von uns angegebenen wurden für die parallelen Komponenten von Schön[1]) sowie von Thibaud[2]) abgeleitet.

2. Die Meßanordnung. Die Messungen wurden vermittelst des schon früher beschriebenen Spektrographen durchgeführt. Der wesentlichste Unterschied gegen früher besteht darin, daß in den Strahlengang zwischen das Gitter und die photographische Platte ein reflektierendes Material eingeführt wird. Fig. 4 stellt die so veränderte Versuchsanordnung dar.

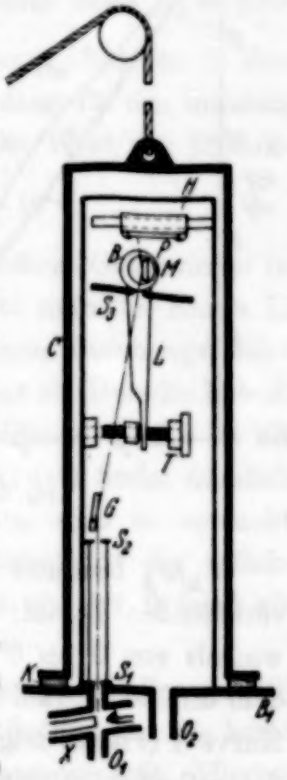


Fig. 4.

X ist die wassergekühlte Spezialröntgenröhre. Die Spalte S_1 und S_2 dienen zur Ausblendung eines Röntgenbündels, welches auf das Glasgitter G auffällt. Vom Gesamtspektrum blendet der Spalt S_3 die I. Ordnung der K_α-Linie des Kohlenstoffs aus, die

[1]) M. Schön, ZS. f. Phys. **58**, 165, 1929.
[2]) J. Thibaud, Journ. de phys. **7**, 37, 1930.

dann unter verschieden großen Einfallswinkeln auf den Quarzspiegel M fällt. Der an M reflektierte Strahl trifft bei P auf die photographische Platte. Der Spiegel M kann um bekannte, kleine Winkel gedreht werden, und zwar mit Hilfe des Hebelarmes L und der geeichten Schraube T. Die Schraube wurde von außen durch einen Elektromagneten betätigt. Der Mechanismus bei B diente dazu, den Spiegel M ganz aus dem Strahlengang herauszudrehen, um auf diese Weise die Intensität des direkten Strahles auf der Platte erhalten zu können.

Mit Hilfe des geschilderten Apparates gelingt es, eine Reihe von Aufnahmen des direkten und des unter verschiedenen Winkeln reflektierten Strahles auf ein und dieselbe Platte zu photographieren. Auf jeder Platte wurden 12 bis 20 Aufnahmen gemacht.

Die Verwendung eines Celluloidfensters zwischen Röntgenröhre und Spektrograph war bei diesen Versuchen nicht notwendig; der Röntgenstrahl lief von der Antikathode der Röhre bis zur photographischen Platte überall in einem Vakuum von 10^{-5} bis 10^{-4} mm Hg.

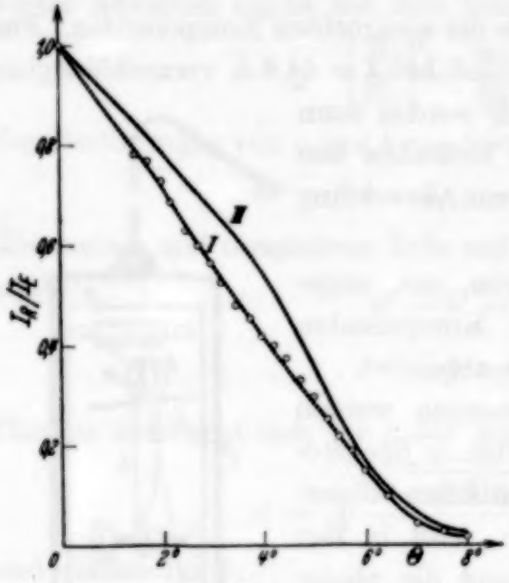


Fig. 5.

3. Die Meßresultate und ihre Diskussion. Die Schwärzungen auf der photographischen Platte, hervorgerufen durch den reflektierten sowie den direkten Strahl, wurden mit dem oben besprochenen Photometer verglichen und das Verhältnis ihrer Intensitäten nach der gleichen Methode, wie bei den Absorptionsmessungen, ermittelt. Die so erhaltenen experimentellen Punkte sind in der Fig. 5 durch Kreise markiert. J_R/J_E bedeutet das Verhältnis der Intensität des reflektierten zum einfallenden Strahl; dieses Verhältnis ist in einem Bereich des Glanzwinkels von 0 bis 8° aufgetragen. Der kleinste Glanzwinkel, der nächst dem direkten Strahl zur Messung gelangte, war 1° 30′. Die experimentelle Kurve I (Fig. 6) zeigt den erwarteten Verlauf eines allmählichen Abfalles der reflektierten Intensität mit wachsendem Glanzwinkel. Die direkte Bestimmung des Grenzwinkels der Totalreflexion ist, wie man sieht, wegen dem Einfluß der Absorption nicht möglich, wir berechnen daher die Kurve 1 vermittelst der Formel (10).

Der hierzu notwendige Wert von $\delta = 1 - n$ kann bei Quarz mit Hilfe der Drude-Lorentzschen Dispersionsformel theoretisch berechnet werden. Auf die quantentheoretischen Röntgendispersionsformeln[1]) brauchen wir dabei nicht einzugehen, da diese nur in der Nähe der Absorptionskanten wesentlich abweichende Resultate von der klassischen Theorie liefern. Die K_α-Linie des Kohlenstoffs befindet sich nun sowohl für Si als auch für O ungefähr in der Mitte zwischen K- und L_{I}-Kante. Daher gilt für $\delta = 1 - n$:

$$\delta = \frac{e^2 N}{2\pi m} \sum \frac{n_c}{\nu^2 - \nu_c^2}.$$

In dieser Formel bedeuten e und m die Ladung und Masse des Elektrons, N ist die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter, n_c die Anzahl der Elektronen pro Molekül, die zur charakteristischen Frequenz ν_c gehören. Für Quarz erhalten wir aus dieser Formel bei der Wellenlänge 44,6 Å den Wert von δ:

$$\delta = 4{,}8 \,.\, 10^{-3}.$$

Der Wert des Extinktionskoeffizienten $\varkappa$ wurde vermittelst der Formel für den Absorptionskoeffizienten $\left(\varkappa = \frac{\mu \cdot \lambda}{4\pi}\right)$ aus dem Wert $\mu_a = 1{,}65 \,.\, 10^{-23} \,.\, z^{4{,}4}$ gewonnen, und zwar auf folgende Weise: μ_a hat für Si den Wert $18{,}2 \,.\, 10^{-19}$, für O $1{,}52 \,.\, 10^{-19}$. Man berechnet dann für den linearen Absorptionskoeffizienten von Quarz: $\mu = 47200$. Der Wert des Extinktionskoeffizienten $\varkappa = \frac{\mu \cdot \lambda}{4\pi}$ ergibt sich nun zu $1{,}68 \cdot 10^{-3}$.

Die Werte von δ und $\varkappa$ werden nun für verschiedene Glanzwinkel in die Formel (10) eingesetzt; auf diese Weise bekommt man die Kurve II der Fig. 5. Die experimentellen Punkte (Kurve I) liegen durchwegs tiefer als die theoretischen (Kurve II). Dies könnte vielleicht als Ursache haben, daß der bei der Reflexion wirksame Absorptionskoeffizient größer ist als der aus den Messungen an Gasen ermittelte. Edwards[2]) findet nämlich für gewöhnliche Röntgenstrahlen ähnliche Resultate, und er versucht dieselben dadurch zu erklären, daß die Oberflächenschicht des reflektierenden Materials eine größere Absorption besitzt als der Spiegel als Ganzes.

Nun werden andere Werte von δ und $\varkappa$ versuchsweise in die Formel (10) eingesetzt und nachgesehen, für welche Werte dieser Größen sich die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielen läßt. Hierbei

[1]) R. de L. Kronig, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 547, 1926; H. Kallmann u. H. Mark, Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927.

[2]) W. Edwards, Phys. Rev. **37**, 339, 1931.

zeigte es sich, daß, wenn man dür δ den theoretischen Wert von $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ beibehält, und nur $\varkappa$ allein von $1{,}68 \cdot 10^{-3}$ auf $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ ändert, sich eine theoretische Kurve ergibt, die sehr befriedigend durch die experimentellen Punkte hindurchgeht. Hingegen gelingt es nicht, durch Beibehaltung von $\varkappa = 1{,}68 \cdot 10^{-3}$ und Abänderung von δ allein, eine Übereinstimmung zu erzielen. So z. B. ergibt sich für $\varkappa = 1{,}68 \cdot 10^{-3}$ und $\delta = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ schon eine Kurve, die sehr deutlich von der experimentellen abweicht. Dies spricht mit großer Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Brechungsindex von Quarz für die K_α-Linie des Kohlenstoffs den theoretischen Wert

$$n = 1 - 0{,}0048 = 0{,}9952$$

besitzt.

Zusammenfassung. Es wird eine photographisch-photometrische Methode zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von Gasen extrem langwelliger Röntgenstrahlen (44,6 Å) angegeben.

Die Absorptionskoeffizienten folgender Gase wurden für die K_α-Linie des Kohlenstoffs ermittelt: He, Ne, Ar, Kr, Xe, N_2, O_2, CO_2 und Luft.

Für die Abhängigkeit des atomaren Absorptionskoeffizienten μ_a von der Ordnungszahl z des Elements ergibt sich im Gebiet zwischen den K- und L-Absorptionsgrenzen für die fragliche Wellenlänge folgendes Gesetz:

$$\mu_a = 1{,}65 \cdot 10^{-23} \cdot z^{4{,}4}.$$

Es wird das Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Intensität der K_α-Linie des Kohlenstoffs, reflektiert an einer Quarzoberfläche, als Funktion des Glanzwinkels aufgenommen.

Die experimentelle Reflexionskurve wurde auf Grund der Fresnelschen Reflexionsformeln bei Berücksichtigung der Absorption im Quarz theoretisch ausgewertet. Als wahrscheinlichster Wert für den Brechungsindex von Quarz für $\lambda = 44{,}6$ Å ergibt sich

$$n = 0{,}9952.$$

Die vorliegende Arbeit wurde im Ryerson Physical Laboratory der Universität Chicago (Ver. St. Amer.) durchgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Professor A. H. Compton für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und die bereitwillige Überlassung seiner Institutsmittel zu danken.

Die Aufspaltung zwischen den ^2F-Niveaus des Ce IV.

Von **R. Brunetti** und **Z. Ollano** in Cagliari (Italien).

(Eingegangen am 19. Februar 1932.)

Auf Ramanspektrogrammen von konzentrierten wässerigen Lösungen von $CeCl_3$ und $Ce(NO_3)_3$ findet man zwei Frequenzdifferenzen [1473 cm^{-1} bei $Ce(NO_3)_3$ und 1640 cm^{-1} bei $CeCl_3$], die wahrscheinlich von Elektronensprüngen zwischen den ^2F-Niveaus des Ce^{+3}-Ions herrühren.

Wir haben den Ramaneffekt von Ceriumnitrat und Ceriumchlorür in wässerigen Lösungen untersucht. Die diffuse Strahlung war durch ein Lichtfilter monochromatisiert, welches die Quecksilberlinie 4047 Å bis zu 90% schwächt und für 4358 Å fast durchlässig ist. Die 4358 Å-Quecksilberlinie war deswegen die allein anregende Strahlung.

Bei $Ce(NO_3)_3$ haben wir die charakteristischen Frequenzdifferenzen vom NO_3-Ion, 731, 1051, 1396 cm^{-1}, erreicht, und eine neue Ramanlinie festgestellt, die in die Nähe von 4658 Å fällt und deren $\Delta\nu = 1473\ cm^{-1}$ ist. Sie fehlt bei Lösungen von 2 Mol/Liter und hat in denen von 4,5 Mol/Liter eine mittlere Dichte.

Bei sehr konzentrierten $CeCl_3$-Lösungen (5,5 Mol/Liter) zeigt sich eine schwache Ramanstrahlung $\lambda = 4696$ Å, deren $\Delta\nu = 1640\ cm^{-1}$ beträgt.

Beide Strahlungen von $Ce(NO_3)_3$ und $CeCl_3$ werden schnell schwächer, wenn die Verdünnung der Salze zunimmt. Sie gehören also nicht dem Lösungsmittel an.

Wir haben niemals bei Lösungen von Nitraten Diffusstrahlungen, die dem Molekül angehören, angetroffen. Wir behaupten, daß die dem $CeCl_3$-Molekül eventuell entsprechenden Strahlungen eine Wellenzahl von der Größenordnung einiger hundert cm^{-1} haben müssen. In der Tat haben Braune und Engelbrecht[1]) bei $HgCl_2$ nur bei $\Delta\nu = 320\ cm^{-1}$ eine Frequenzdifferenz gefunden, die von dem Molekül herrührt.

Mit anderen Nitratlösungen, deren Anion diamagnetisch [KNO, $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$] oder stark paramagnetisch [$Mn(NO_3)_2$] ist, haben wir nicht dieselben oder entsprechenden Ramanlinien bemerkt. Auch HCl, $MnCl_2$, $AlCl_3$ weisen keine Frequenzdifferenz nahe bei 1640 cm^{-1} auf.

Wir glauben daher sagen zu können, daß die beiden Frequenzdifferenzen 1473 cm^{-1} von Nitrat und 1640 cm^{-1} von Chlorür aus dem Ce^{+3}-Ion entstehen, und daß sie dem elektronischen Sprunge zwischen $^2F_{5/2}$- und $^2F_{7/2}$-Niveaus entsprechen, von denen der erste der Grundzustand des Ce^{+3} ist.

[1]) ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 1, 1930; **11**, 409, 1931.

Bei einer magnetischen Untersuchung, über die durch Temperaturerhöhung von Ce^{+3} (in $CePO_4$) hervorgerufene Anregung, hat der eine von uns im Jahre 1929 gefunden, daß das Ce^{+3} in der Tat angeregt wird, und zwar in dem Ausmaße, wie wenn die Aufspaltung zwischen $^2F_{5/2}$ und $^2F_{7/2}$ ungefähr $1500\ cm^{-1}$ wäre[1]). Die neuen spektroskopisch erreichten Werte sind von derselben Größenordnung wie jene bei der magnetischen Untersuchung gefundenen.

Sie sind jedoch untereinander verschieden und diese Tatsache kann man der chemischen Bindung zuschreiben. Auch die optischen Absorptionsbanden der seltenen Erden verschieben sich, wenn das Kation sich in verschiedenen Salzen bindet[2]).

Mit der Sommerfeldschen Formel für die relativistischen Dubletts[3]) berechnet man, wenn $\Delta\nu \sim 1500\ cm^{-1}$ ist, für die innere Abschirmungszahl den Wert $\sigma = 37$, der höher ist als der normale Wert von σ, welcher den $4f$-Bahnen angehört ($\sigma = 34$).

Wir glauben, daß dies von der Umkehrung des $4f$-Niveaus in bezug auf die $5s$ und $5p$ abhängt. Diese Umkehrung findet bei den Elementen statt, deren Atomzahl kleiner als $Z = 74$ ist, wie man aus röntgenographischen Daten ableitet. Der Verlauf der $4f$-Bahn im inneren Atomrest, ähnlich jener der seltenen Erden in fortgeschrittener Bildung[4]), scheint uns deshalb für Ce^{+3} ausgeschlossen werden zu müssen.

Cagliari (Italien), Physikalisches Institut der Königlichen Universität.

---

[1]) R. Brunetti, Cim. **6**, 85, 1929.

[2]) R. Brunetti, Cim. **5**, 391, 1928; R. Brunetti u. Z. Ollano, Cim. **6**, 345, 1929.

[3]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 1924, S. 452.

[4]) E. Fermi in „Quantentheorie und Chemie", Leipziger Vorträge 1928, S. 180.

Über den Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten Dräthe. II.

Von **Leopold Prásnik** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Februar 1932.)

Es werden einerseits einige Ergänzungen des ersten Teiles angegeben, andererseits numerische Anwendungen auf Wolframdrähte gemacht.

§ 1. In einer früheren Arbeit[1]) haben wir bei den mit konstanter Spannung gespeisten und im Vakuum geglühten Drähten den Grad des möglichen Durchmesserabbaues nach verschiedenen Methoden berechnet. Und zwar haben wir bei der genaueren Lösung — nach der Nernstschen Formel für die Verdampfungsgeschwindigkeit — vorausgesetzt, daß der Temperaturexponent ε der Gesamtstrahlungsdichte um 3 größer ist als der Temperaturexponent η des Widerstandes; in welchem Falle nämlich $\frac{\lambda}{3} = \frac{\varepsilon - \eta}{3} = 1$ ist.

Jedoch kann die dortige Differentialgleichung (8a) auch ohne diese Voraussetzung gelöst werden, und sie ergibt für die Näherung der Gleichung (11), d. h.

$$\left(\frac{\varrho}{r}\right)^{\frac{3}{\lambda}} = \frac{3}{\lambda}\frac{\varrho}{r} - \frac{\lambda - 3}{\lambda},$$

anstatt der Lösung (14a, b, ...) mit einer unendlichen Funktionenreihe als Lsöung

$$\left.\begin{aligned} &\log\frac{r_a}{r_e} = \sum_{n=1}^{\infty} f_n, \\ &\text{wo} \\ &f_n = \frac{\bar{T}}{nc}\frac{\lambda}{3}\left[\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}\right]^n\left[\chi_a^{n-1} - \frac{n-1}{n}\frac{\lambda\bar{T}}{3c}\chi_a^{n-2} + \frac{(n-1)(n-2)}{n^2}\left(\frac{\lambda\bar{T}}{3c}\right)^2\chi_a^{n-3} - + \cdots\right. \\ &\qquad \left. + (-1)^n\frac{(n-1)!}{n^{n-1}}\left(\frac{\lambda\bar{T}}{3c}\right)^{n-1}\right], \\ &\text{wo} \\ &\chi_a = \frac{\varrho_a}{r_a} \end{aligned}\right\} \quad (\mathrm{I})$$

[1]) Erster Teil: ZS. f. Phys. **72**, 86—94, 1931.

ist, und anstatt der dortigen expliziten Näherungslösung[1]) [Gleichung (15)], d. h.

$$\frac{\tau_a}{\tau_e} = \left[1 - \chi_a \frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}\right]^{-\frac{\overline{T}}{c\chi_a}}$$

eine Lösung:

$$\frac{\tau_e}{\tau_a} = \left[1 - \chi_a \frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}\right]^{\frac{\lambda}{3}\frac{\overline{T}}{c\chi_a}}. \qquad \text{(II)}$$

§ 2. Wir wollen jetzt einige rechnerische Anwendungen auf die Wolframdrähte machen. Als Konstanten wurden folgende benutzt: der Temperaturexponent der Gesamtstrahlungsdichte ε wurde zu 4,62, der des

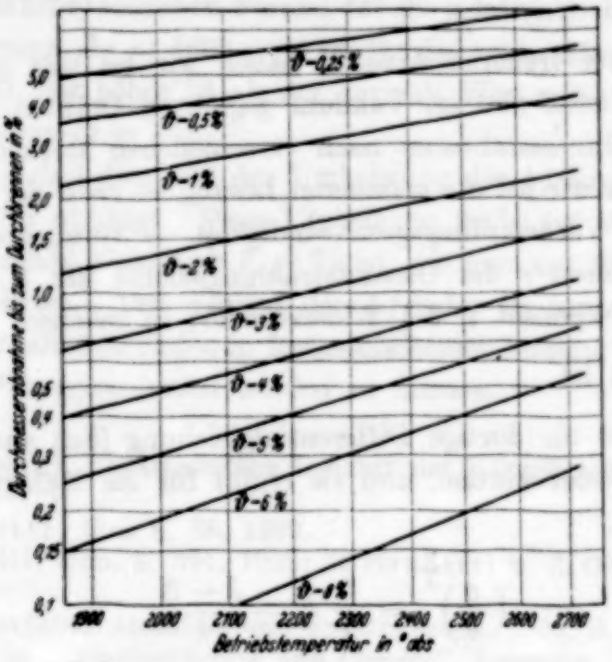


Fig. 1.

Widerstandes η zu 1,200 nach den Messungen von Forsythe und Worthing[2]) gesetzt. Für die Konstanten der Nernstschen Formel haben wir $a = 3{,}4484 \cdot 10^7$ und $c = 93522$ wie in einer früheren Arbeit[3]) gewählt, mit welchen Werten die letzten Meßdaten[4]) am besten in dem Temperaturbereich von 2000 bis 2800° K annäherbar sind. Es wurde ständig mit der

[1]) Die Formel [Gl. (15)] ist dort fehlerhaft angegeben. Ihre jetzige Form ist die richtige.

[2]) W. Forsythe u. A. G. Worthing, Astrophys. Journ. **61**, 146—185, 1925.

[3]) Leopold Prásnik, ZS. f. Phys. **69**, 832, 1931.

[4]) H. A. Jones, I. Langmuir u. G. M. J. Mackay, Phys. Rev. **30**, 201—214, 1927.

expliziten Formel (II) gerechnet, und wir geben die numerischen Resultate durch Tabelle 1 bzw. Fig. 1 wieder.

Tabelle 1.

Prozentbeträge des bis zum Durchbrennen verdampften Fadenanteiles nach Gl. (II) für die verschiedenen Anfangsdurchmesserfehler ϑ und Glühtemperaturen.

Glühtemperatur	%-Anfangsdurchmesserfehler, $\vartheta = 100\,(1-\chi_a)$								
	0,25	0,50	1	2	3	4	5	6	8
°K	%-Durchmesserabnahme								
2000	5,461	3,909	2,513	1,325	0,779	0,477	0,300	0,190	0,078
2200	6,131	4,507	2,969	1,616	0,974	0,628	0,407	0,262	0,119
2400	6,698	5,104	3,429	1,928	1,205	0,788	0,528	0,358	0,169
2600	7,652	5,746	3,907	2,258	1,448	0,969	0,664	0,464	0,230

Wie aus den Daten dieser Tabelle und aus dem Verlauf der Kurve ersichtlich ist, ist der Gesamtdurchmesserabbau außer vom Anfangsfehler auch noch von der Glühtemperatur stark abhängig.

§ 3. Wir wollen hier noch einen Vergleich zwischen den verschiedenen Näherungen anstellen. In der Tabelle 2 sind für die Drahttemperatur

Tabelle 2.

Prozent Durchmesserabbau bis zum Durchbrennen in den verschiedenen Näherungen für $T = 2400°$ K.

Berechnet nach Gleichung	%-Anfangsdurchmesserfehler ϑ								
	0,25	0,50	1	2	3	4	5	6	8
(I)	6,615	5,051	3,404	1,918	1,202	0,787	0,527	0,358	0,169
(II)	6,698	5,104	3,429	1,928	1,205	0,788	0,528	0,358	0,169
(III)	6,830	5,106	3,420	1,922	1,197	0,780	0,520	0,350	0,165

von 2400° K bei den verschiedenen Anfangsfehlern die Beträge des mittleren Durchmesserabbaues, nach den verschiedenen Formeln berechnet, zusammengestellt. Und zwar sind die Zahlenwerte der ersten Reihe mit der Formel (I) (Lösung durch unendliche Funktionenreihe); die der zweiten Reihe mit der expliziten Formel (II) und die der dritten Reihe mit der Koref-Plautschen Gleichung [siehe Gleichung (9) des ersten Teiles; Exponent $= \frac{3n+\lambda}{\lambda} = 35$]

$$\left(\frac{r_e}{r_a}\right)^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}} = 1 - \left(\frac{\varrho_a}{r_a}\right)^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}} \qquad \text{(III)}$$

berechnet worden. Die verschiedenen Formeln geben für $T = 2400°$ K ziemlich gleiche Werte.

Die Tatsache, daß die Koref-Plautsche und die explizite Formel (II) ziemlich übereinstimmende Resultate für 2400° K geben, kann man auch aus der Form dieser Gleichungen ersehen. Wie im § 5 des ersten Teiles bemerkt wurde, ist die Nernstsche Formel mit einer Beckerschen annäherbar, wenn der Exponent der Beckerschen Formel $n = \frac{c}{T}$ gesetzt wird. Setzt man diesen Wert in die Koref-Plautsche Formel (III) ein, so erhält man:

$$\frac{r_e}{r_a} = \left[1 - \left(\frac{\varrho_a}{r_a}\right)^{\frac{3c+\lambda T}{\lambda T}}\right]^{\frac{\lambda T}{3c+\lambda T}} = \left[1 - \chi_a^{\frac{3c+\lambda T}{\lambda T}}\right]^{\frac{\lambda T}{3c+\lambda T}}, \qquad (III_1)$$

während die Formel (II) durch die Gleichungen

$$\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)} = \left(\frac{T_a}{\Theta_a}\right)^n \text{ (Beckersche Formel) und } \frac{T_a}{\Theta_a} = \left(\frac{\varrho_a}{r_a}\right)^{\frac{3}{\lambda}} = \chi_a^{\frac{3}{\lambda}}$$

[vgl. Gleichung (7) des ersten Teiles] auf die Form gebracht werden kann:

$$\frac{r_e}{r_a} = \left[1 - \chi_a^{\frac{3c+\lambda T}{\lambda T}}\right]^{\frac{\lambda T}{3c\chi_a}}. \qquad (III_2)$$

Die beiden Formeln (III_1) und (III_2) sind schon sehr ähnlich und bei 2400° abs. liegen die Exponenten auch zahlenmäßig ganz nahe beieinander.

Bei allen diesen Rechnungen haben wir auf die Wirkung der Wärmeleitung verzichtet. In einer nächsten Mitteilung werden wir auch diesen Faktor in die Rechnung einführen, indem wir bei vorausgegebener, aber ganz allgemeiner Form der Einschnürung die maximale Temperatur der Fehlerstelle berechnen und zu der gegebenen Einschnürung den „wirksamen" Durchmesserfehler bestimmen, welcher in die Gleichungen (I) und (II) einzusetzen ist, um die richtigen Resultate zu erhalten.

Ujpest bei Budapest, Versuchsabteilung Tungsram der Vereinigten Elektrizitätswerke A.-G., Februar 1932.

Bemerkung zu der Arbeit von M. Wolfke und J. Mazur: Über zwei verschiedene Flüssigkeitszustände[1]).

Von **Lothar Meyer** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Februar 1932.)

Wolfke und Mazur geben sehr interessante Ergebnisse an über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, der Dichte und der Molpolarisation von Nitrobenzol, Äthyläther und Schwefelkohlenstoff im Flüssigkeitszustand nicht weit oberhalb des Schmelzpunktes. Weil diese Eigenschaften sich bei einer bestimmten Temperatur unstetig ändern, vermuten die Verfasser, daß hier ein Umwandlungspunkt zwischen zwei verschiedenen Zuständen der genannten Flüssigkeiten auftritt. Sie setzen diese Erscheinung in Analogie zu dem Vorhandensein zweier Modifikationen des Heliums[2]) und nehmen an, daß am Umwandlungspunkt die Struktur der Moleküle eine Änderung erfährt.

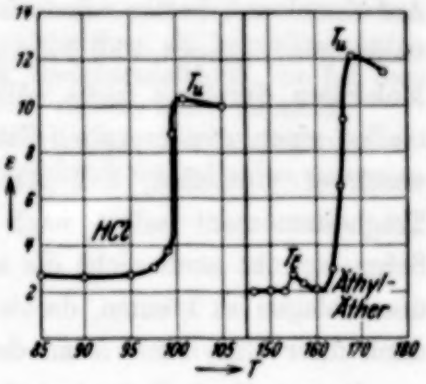


Fig. 1.

Indessen scheint es zweifelhaft, ob es zweckmäßig ist, die an mehratomigen Stoffen gefundenen Ergebnisse Wolfkes und Mazurs mit der Umwandlung des einatomigen Heliums in Parallele zu setzen. Vielmehr zeigen die von Wolfke und Mazur gefundenen Eigenschaftsänderungen eine auffallende Ähnlichkeit mit denjenigen, die man bei einer Reihe von eigentümlichen Umwandlungen im festen Zustand (z. B. beim Methan, den Ammoniumsalzen und den Halogenwasserstoffen) beobachtet hat, die sich durch eine gewisse Unschärfe auszeichnen und auch dadurch, daß sich bei ihnen oft das Kristallgitter nicht ändert. Als augenfälliges Beispiel ist in Fig. 1 der Verlauf der Dielektrizitätskonstante beim HCl-Umwandlungspunkt (Tu)[3]) dem Wolfke-Mazurschen Befund am Äthyläther gegenübergestellt. Für diese Umwandlungen hat L. Pauling[4]) nun wahrscheinlich

[1]) M. Wolfke u. J. Mazur, ZS. f. Phys. **74**, 110, 1932.

[2]) Derselbe u. W. H. Keesom, Comm. Leiden Nr. 190a; W. H. Keesom u. K. Clusius, Proc. Amsterdam **34**, 605, 1931.

[3]) Nach R. M. Cone, G. H. Venison u. J. D. Kemp, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1278, 1931.

[4]) L. Pauling, Phys. Rev. **36**, 430, 1930.

gemacht, daß hier die Moleküle im Gitter von der Pendelung um bestimmte Gleichgewichtslagen zur freien Rotation übergehen, da bei symmetrischen Molekülen mit kleinem Trägheitsmoment die mittlere kinetische Energie schon im festen Zustand ausreichen sollte, um den zwischen zwei um 180° verschiedenen Lagen des Moleküls befindlichen Energieberg zu überwinden. Der beim HCl-Umwandlungspunkt beobachtete starke Anstieg von Dielektrizitätskonstante und Molpolarisation, der auf ein Freiwerden der Orientierungsmöglichkeit der Dipole im Debyeschen Sinne zurückzuführen ist, bestätigt diese Auffassung aufs beste.

Aus diesen Gründen ist es sehr wahrscheinlich, daß die Wolfke-Mazurschen Umwandlungspunkte eine Analogie zu den Paulingschen Umwandlungspunkten sind und ein Auftauen der Rotationsbeweglichkeit im *flüssigen* Zustandsgebiet darstellen.

Dies scheint zunächst befremdend, da man bisher (wenigstens stillschweigend) annahm, daß die Moleküle diesen Freiheitsgrad schon beim Aufschmelzen erhalten. Jedoch haben in letzter Zeit eine Reihe von Untersuchungen[1]) gezeigt, daß Flüssigkeiten, besonders solche von komplizierten Molekülen durchaus nicht völlig ungeordnet sind und daß sie gewissermaßen einen mesomorphen Zustand darstellen. Man kann sich nämlich unschwer vorstellen, daß stark unsymmetrische Moleküle mit großem Trägheitsmoment selbst nach dem Zusammenbrechen des Gitters am Schmelzpunkt noch nicht die nötige kinetische Energie besitzen, um sich überschlagen zu können, da sie rein räumlich durch die Nachbarmoleküle dank ihrer Unsymmetrie an der Rotation behindert werden[2]).

Der erwähnte Befund, daß der Orientierungsanteil der Molpolarisation der Dipolsubstanzen Nitrobenzol und Äthyläther sich noch nicht am

---

[1]) Z. B. P. Debye u. H. Menke, Phys. ZS. **31**, 797, 1930. Dort weitere Literatur.

[2]) Für die relative Schärfe dieses Auftauens der Rotationsbeweglichkeit dürften die gleichen Überlegungen gelten, die auch den Beginn der Rotation im Kristallgitter auf einen ziemlich engen Temperaturbereich beschränken: Bei der gegenseitigen räumlichen Versperrung der Moleküle ist es wenig wahrscheinlich, daß ein einzelnes Molekül irgendwo rotieren kann, während es die Umgebung noch nicht tut. Vielmehr wird es nötig sein, ganz besonders bei recht unsymmetrischen Molekülen, daß eine ziemlich große Anzahl von ihnen gleichzeitig zur Rotation übergeht, um den sperrenden Verband der umgebenden Moleküle überwinden zu können. Daher verkleinert sich auch beim Auftreten der Rotation die Dichte, wie Pauling gezeigt hat und wie es auch Wolfke und Mazur finden. Die auftretende Wärmetönung bedeutet also im wesentlichen eine Arbeitsleistung gegen die potentielle Energie. Wenn *alle* Moleküle ihre Rotationsfreiheit fast gleichzeitig erringen, erhält in diesem Extremfalle das Auftreten der Rotation die Schärfe eines Schmelzpunktes. — Die beiden

Schmelzpunkt (T_E in Fig. 1), sondern erst an den Unstetigkeitspunkten (Tu der Figur) im flüssigen Gebiet bemerkbar macht, dürfte schwerlich anders zu deuten sein[1]).

Röntgenuntersuchungen sowie Messungen der Frequenzabhängigkeit der Molpolarisation sollten über dieses interessante Verhalten, daß zum mindesten ein Teil der Rotationsfreiheitsgrade der Flüssigkeiten noch eingefroren sein kann, weitere Aufklärung bringen[2]).

Herrn Prof. Eucken danke ich für klärende Diskussionen.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Februar 1932.

Flüssigkeitszustände sind nicht unbedingt als zwei Modifikationen im Sinne der Phasenlehre anzusprechen. — Dementsprechend dürfen Moleküldaten, die im Gaszustand oder in verdünnter Lösung ermittelt werden, wie z. B. das Dipolmoment usw., an diesen Umwandlungspunkten *keine* Änderung erfahren.

[1]) Das *sehr geringe* Ansteigen von Dielektrizitätskonstante und Molpolarisation beim dipollosen Schwefelkohlenstoff kann man einem Anwachsen von Elektronen- und besonders Atompolarisation zuschreiben, da beim Freiwerden der Rotation die Wirkung der Kraftfelder der Nachbarmoleküle, die bei dem Stangenquadrupol CS_2 nicht unbeträchtlich sein dürfte, stark nachläßt.

[2]) Die dielektrische Untersuchung der Rotationsumwandlungspunkte im festen und flüssigen Zustand, speziell der eventuell durch sie bedingten anomalen Dispersion ist in Arbeit.

Bemerkung zu meiner Arbeit: Die Abhängigkeit des K-Spektrums des Schwefels von der chemischen Bindung bei Anregung mit Röntgenstrahlen[1]).

Von **A. Faessler** in Pasadena (Cal.).

(Eingegangen am 11. Februar 1932.)

In der genannten Veröffentlichung ist mir bei der Nennung der Verfasser, welche die Abhängigkeit des *Absorptions*spektrums des Schwefels von der chemischen Bindung untersucht haben, ein bedauerliches Versehen unterlaufen. Die Beobachtung, daß einige Sulfide eine langwelligere Kante geben als das freie Element, stammt nicht von O. Stelling, sondern von A. E. Lindh[2]). Auch die Feststellung, daß die Thiosulfate drei Kanten geben und nicht zwei, wie man entsprechend der Strukturformel erwarten sollte, ist zuerst von Lindh gemacht worden. Stelling hat diese Messungen lediglich im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen wiederholt und Lindhs Ergebnisse bestätigt.

Pasadena (Calif.), California Institute of Technology, Norman Bridge Laboratory of Physics.

---

[1]) ZS. f. Phys. **72**, 734, 1931.

[2]) A. E. Lindh, Dissertation Lund 1923, S. 60; ZS. f. Phys. **31**, 218, 1925.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

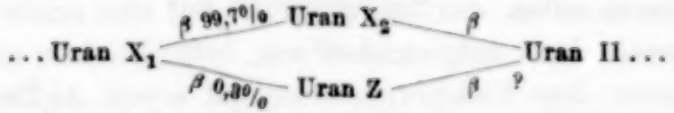
Die β- und die γ-Strahlung des Uran Z. Das Abzweigungsverhältnis Uran Z zum Hauptzweig der Uranreihe.

Von **Ernst Walling** in Berlin-Dahlem.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1932.)

Die Absorptionskurven der Strahlen der Uran Z-Präparate lassen zwei verschieden durchdringende Gruppen von β-Strahlen und eine durchdringende γ-Strahlung erkennen. Von diesen Strahlungen werden die Absorptionskoeffizienten mitgeteilt. Der Vergleich der Aktivität der β-Strahlung von Uran Z mit geeichten Radium E-Präparaten erlaubt annähernd die Intensität des Uran Z-Zerfalls abzuschätzen.

Das Protactiniumisotop Uran Z ist von O. Hahn[1]) im Jahre 1922 entdeckt worden. Seine Stellung in der Zerfallsreihe des Urans[2]) ist außerordentlich interessant. Wie aus dem von Hahn begründeten Schema hervorgeht, zerfällt das Uran X_1 dual in Uran X_2 (zu etwa 99,7%) und Uran Z (zu etwa 0,3%), und zwar in beiden Fällen unter Aussendung eines β-Teilchens, während bei den sonst bekannten Fällen eines dualen Zerfalls (die C-Körper in den drei radioaktiven Reihen) der eine Weg über einen α-, der andere über einen β-Zerfall führt.



Dieser prinzipiell wichtige Befund konnte in einer vor kurzem ausgeführten Arbeit bestätigt werden[3]).

Bei der vorliegenden Arbeit standen sehr reine und verhältnismäßig außerordentlich starke Präparate zur Verfügung[4]), so daß nunmehr auch

---

[1]) O. Hahn, Naturwissenschaften **9**, 84, 1920; Ber. d. D. Chem. Ges. **54**, 1131, 1921.

[2]) O. Hahn, ZS. f. phys. Chem. **103**, 461, 1923.

[3]) E. Walling, ZS. f. phys. Chem. (B) **14**, 290, 1931.

[4]) Über die Herstellung und Reinigung dieser Präparate siehe E. Walling, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 467, 1930. Unseren herzlichsten Dank für die leihweise Überlassung der sehr großen Mengen Uranylnitrat möchten wir den Firmen E. Merck-Darmstadt und Schering-Kahlbaum A.-G. (Berlin) aussprechen, letzterer insbesondere auch für die Reinigung und Verarbeitung des Salzes im großen in ihrem Berliner Werk.

die vom Uran Z ausgesandte Strahlung durch genauere Absorptionsmessungen untersucht werden konnte. O. Hahn[1]) hatte bereits eine Absorptionskurve der Uran Z-Strahlung aufgenommen und dabei festgestellt, daß es sich um eine scheinbar sehr komplexe β-Strahlung handelt, deren Absorptionskoeffizienten in Aluminium zwischen 230 bis 36 cm^{-1} lagen. Die Stärke seiner Präparate erlaubte ihm jedoch die Untersuchung nur bis zu einer Filterstärke von 0,057 cm Al auszudehnen, die, wie sich zeigte, in diesem Falle nicht genügte.

Die β-Strahlung des Uran Z. Die Herstellung erfolgte im Prinzip nach der von Hahn und Meitner[2]) für das Protactinium angewandten Flußsäuremethode aus einem sorgfältig von allen radioaktiven Verunreinigungen befreiten Uran X. Die zwei für die vorliegenden Absorptionsmessungen verwandten Präparate waren verhältnismäßig sehr rein, sie enthielten nur etwas Uran X, das sich an der Uran Z-Anfangsaktivität zu 0,2 bzw. 6% beteiligte. Das bedeutet, daß in den zwei Uran Z-Präparaten von dem ursprünglichen Uran X nur noch $6 \cdot 10^{-4}$% bzw. $18 \cdot 10^{-3}$% zurückgeblieben waren, denn die Uran Z-Aktivität beträgt ja im Gleichgewicht nur rund 3‰ der gesamten Uran X-Aktivität.

Die Messungen erfolgten in einem zylindrischen β-Elektroskop aus Messing mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Höhe von 8 cm. Der Boden des Elektroskops war mit einer 0,002 cm dicken Al-Folie verschlossen. Der später in den Kurven angegebene Nullwert entspricht also bereits einer Filterdicke von 0,002 cm Aluminium.

Das Präparat selbst, das fein gepulvert auf eine runde Al-Folie von 6 cm Durchmesser dünn aufgestrichen war, befand sich in einem Abstand von 1,3 cm unter dem Elektroskopboden auf einem Al-Tisch. Um das Präparat wurde ein etwa 0,5 cm hoher Paraffinring gelegt, auf den die Absorptionsfolien gebracht werden konnten, ohne daß sie das Präparat berührten. Sowohl der Tisch als auch die Folie und der Ring wurden aus möglichst leichtem Material gewählt, um die Reflexion von β-Strahlen von der Unterlage in das Elektroskop herabzudrücken.

Bei der Auswertung der Meßwerte wurde natürlich der Abfall des Uran Z und die Abklingung und zeitliche Ablenkung des Uran X berücksichtigt.

In Fig. 1 sind als a und a' die gefundenen Absorptionskurven der reinen Uran Z-Strahlung aufgetragen.

---

[1]) O. Hahn, l. c.

[2]) O. Hahn u. L. Meitner, Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 1812, 1919; **54**, 69, 1921.

Die Kurve a wurde bis zu einer Filterschicht 0,12 cm mit 0,001, die Kurve a' bis zu einer Filterschicht von 0,24 cm mit 0,01 cm dicken Al-Folien aufgenommen.

Zum Vergleich ist daneben (Kurve e) die unter den gleichen Bedingungen aufgenommene Absorptionskurve des Radium E wiedergegeben. Das Radium E besitzt zwar ein β-Strahlenspektrum, das sich über einen großen Energiebereich erstreckt (von rund 200000 bis zu rund 1000000 Volt mit einem Intensitätsmaximum in der Gegend von 300000 Volt). Aber in der Absorptionskurve verläuft die Intensitätsabnahme mit einer gut definierten Halbwertsdicke von 0,015 cm Al praktisch exponentiell. Beim Uran Z dagegen nimmt die Intensität zuerst sehr stark, dann aber immer langsamer ab, um von etwa 0,12 cm an praktisch konstant zu bleiben.

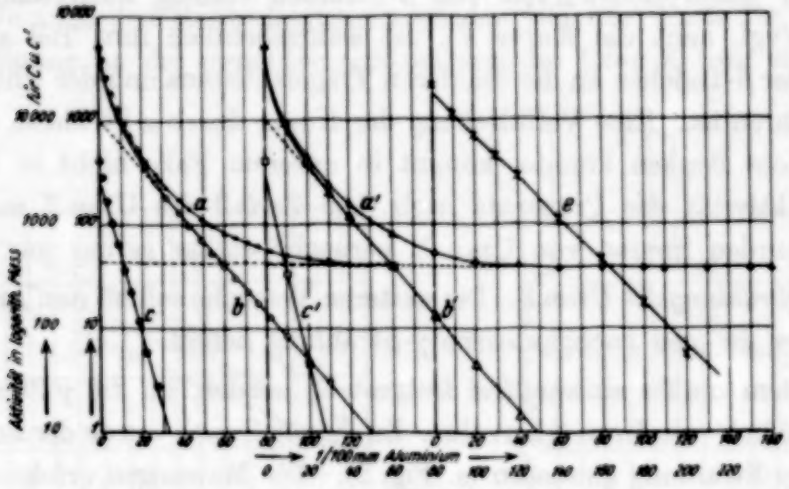


Fig. 1.

Die Härte dieses letzten Teiles der Strahlung läßt keinen Zweifel daran, daß es sich hierbei um eine ziemlich durchdringende γ-Strahlung handelt.

Nach der Subtraktion dieses Anteils der Strahlung erhält man die Absorptionskurven (b bzw. b') der reinen β-Strahlung des Uran Z. Man sieht, daß diese von etwa 0,03 cm Al an exponentiell abfallen, und zwar mit einer Halbwertsdicke von $D_{\mathrm{Al}} = 0{,}013$ cm, der ein Absorptionskoeffizient $\mu_{\mathrm{Al}} = 53\ \mathrm{cm}^{-1}$ entspricht.

Führt man die Analyse der Kurven weiter, so zeigt sich, daß auch der weichere Teil, den die Kurven c und c' wiedergeben, durch eine befriedigend definierte Halbwertsdicke $D = 0{,}0041$ bzw. 0,0033 cm Al charakterisiert ist. Die Kurve c wird durch eine viel größere Zahl von Punkten gestützt, so daß der Wert 0,0040 als Mittel angenommen werden kann. Ihm entspricht ein Absorptionskoeffizient $\mu_{\mathrm{Al}} = 173\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Der Verlauf der Absorptionskurve des Uran Z läßt sich also durch die Superposition der Absorptionskurven einer γ-Strahlung und zweier verschieden durchdringender Gruppen von β-Strahlen gut erklären. Man darf wohl aus dem Vergleich dieser Ergebnisse mit den bekannten Verhältnissen beim Ra E schließen, daß es sich bei dem Uran Z zweifellos um eine sehr komplexe β-Strahlung handelt, deren Hauptanteile sich um zwei Intensitätsmaxima gruppieren, die den beiden Absorptionskoeffizienten 53 und 173 cm^{-1} entsprechen.

Es sei noch erwähnt, daß das Uran Z trotz seiner komplexen Strahlung kein komplexer Körper ist, wie etwa das $UX_1 + UX_2$, dessen einzelnen Zerfallsprodukten die zwei Gruppen der β-Strahlen zuzuschreiben sind[1]).

Die Abweichung der allerersten Punkte nach oben ist eine bei der Aufnahme von Absorptionskurven von β-Strahlen ständig auftretende Erscheinung (vgl. auch die Kurve e'), die wahrscheinlich zum Teil auf die Reflexion der β-Teilchen an der inaktiven Trägersubstanz und der Unterlage zurückzuführen ist. Eine Verfälschung der Kurve durch α-Strahlen, an die man vielleicht denken könnte, kommt in unserem Falle nicht in Frage, da die α-Aktivität des Präparats nach dem Zerfall des Uran Z und der verunreinigenden Spuren von Uran X vernachlässigbar gering war.

Die γ-Strahlung des Uran Z. Die weiteren Versuche sollten nun Anhaltspunkte über die neu nachgewiesene γ-Strahlung liefern.

Vor allem mußte einwandfrei festgestellt werden, ob die γ-Strahlung auch tatsächlich vom Uran Z herrührt. Zu diesem Zweck wurde der zeitliche Abfall der γ-Strahlung gemessen (s. Fig. 2). Die Messungen erfolgten alle in einem gewöhnlichen γ-Elektroskop mit 0,5 cm dicken Bleiwandungen, und zwar einmal ohne jedes weitere Filter (Kurve l), dann unter Zwischenschaltung von 0,2 (Kurve m) und endlich 0,4 cm Blei (Kurve n).

Die Halbwertszeiten (6,7, 6,8, 6,65 Stunden) stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der aus den β-Strahlmessungen bekannten Halbwertszeit des Uran Z (rund 6,7 Stunden), so daß damit bewiesen ist, daß die gemessene γ-Strahlung unmittelbar mit dem Uran Z zusammenhängt.

Da die Abfallsbestimmungen mit dem gleichen Präparat bei verschiedenen Filtern ausgeführt worden sind, braucht man nur die auf die gleiche Zeit t (t_0 = Zeitpunkt der Abtrennung vom Uran X) umgerechneten Aktivitäten in Abhängigkeit von der Filterdicke aufzutragen, um drei Punkte einer Absorptionskurve der γ-Strahlung zu erhalten (Fig. 3, Kurve a).

---

[1]) E. Walling, l. c. S. 295.

Diese Kurve darf jedoch nur als Vorversuch gewertet werden, da die Versuchsbedingungen für Absorptionszwecke (z. B. ungleicher Abstand des Präparats beim Zwischenschalten der Filter) nicht genügend definiert waren.

Die endgültige Absorptionskurve wurde dann in einem γ-Elektroskop aus nur 2 mm dickem Bleiblech in definiertem Abstand aufgenommen. Die Resultate der Messungen sind in Fig. 3, Kurve *b* wiedergegeben. Man sieht, die Aktivitätsabnahme erfolgt exponentiell mit der Halbwertsdicke $D_{Pb} = 0{,}63$ cm in Blei, der ein Absorptionskoeffizient $\mu_{Pb} = 1{,}1\ \text{cm}^{-1}$ und ein $\mu/\varrho = 0{,}097$ entspricht.

Schon bei den ersten Messungen der γ-Strahlung war aufgefallen, daß auf die gleiche β-Aktivität bezogen die γ-Aktivität von Uran Z wesentlich größer war als die von Uran X ($X_1 + X_2$).

Je nach den Meßbedingungen wurden folgende Werte für die Uran Z-Beteiligung an der gesamten γ-Strahlung des Uran X (mit seinen Folge-

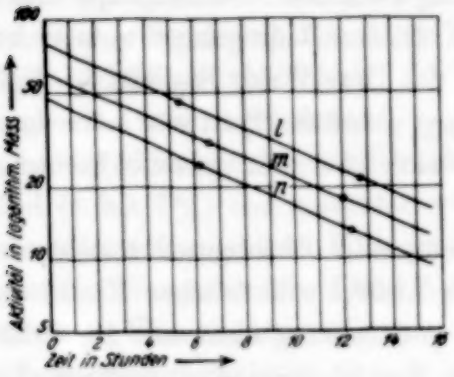


Fig. 2.

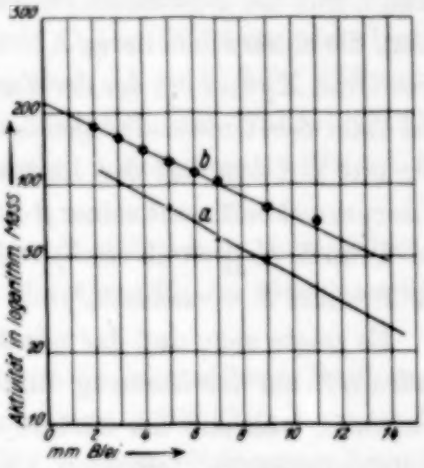


Fig. 3.

produkten $UX_1 + UZ$) gefunden: rund 7% bei der Messung im γ-Elektroskop mit 2 mm dicken Bleiwandungen, rund 6% bei dem für die β-Messungen angewandten Elektroskop, nach einer Filterung durch 2 mm Blei und etwa 4,5% nach einer Filterung durch 1 mm Blei. Dies sind allerdings nur angenäherte Werte.

Den letzten zwei Zahlen sei das im selben Elektroskop bestimmte Verhältnis der β-Aktivitäten Uran Z : Uran X[1]) gegenübergestellt. Mißt

[1]) O. Hahn, l. c.; ZS. f. phys. Chem. **103**, 471, 1923. Um Mißverständnisse auszuschließen, sei darauf hingewiesen, daß O. Hahn die durch 0,07 mm Al gemessene Uran Z-Aktivität mit der Uran X-Aktivität vergleicht, die er durch 0,03 mm Al erhielt. Es mußte eine entsprechende Umrechnung vorgenommen werden, um die Aktivitäten unter identischen Meßbedingungen zu vergleichen.

man die β-Strahlen durch 0,03 mm Al, so ist das Uran Z zu 0,27% an der Uran X-Strahlung beteiligt, beim Messen durch 0,07 mm sogar nur zu 0,15%.

Das Abzweigungsverhältnis Uran Z zur Hauptlinie der Uranreihe. Es wurde bereits erwähnt, daß das Uran Z zu nur etwa 0,3% neben dem Uran X_2 entsteht (s. das obige Schema). Dieses Verhältnis wurde von O. Hahn auf Grund des eben erwähnten, von ihm zu 0,27% bestimmten Aktivitätsverhältnisses der β-Strahlung von Uran Z zu Uran X berechnet, wobei seine Messungen durch 0,03 mm Al vorgenommen wurden. Bei der Berechnung mußte er darauf Rücksicht nehmen, daß die β-Strahlung des Uran X_1 viel weicher, die des Uran X_2 dagegen viel härter ist als die β-Strahlung des Uran Z. Natürlich ist die Bestimmung des Abzweigungsverhältnisses aus der Aktivität der β-Strahlung nicht einwandfrei: eine direkte Beobachtung der Zahl der bei der β-Umwandlung herausgeschleuderten primären β-Teilchen ist aber nicht möglich. Zurzeit läßt sich eine etwas größere Sicherheit nur insofern erreichen, als die β-Strahlung des Uran Z mit der β-Strahlung einer radioaktiven Substanz verglichen werden kann, die einen ähnlicheren Absorptionskoeffizienten besitzt als das Uran X_1 bzw. Uran X_2 und bei der der Zusammenhang zwischen Strahlungsintensität und Zahl der Umwandlungen bekannt ist. Diesen Bedingungen entspricht sehr gut in bezug auf den härteren Anteil des Uran Z das Radium E. Der Absorptionskoeffizient seiner β-Strahlung ($\mu_{Al} = 46\ cm^{-1}$) ist sehr nahe dem des Uran Z ($\mu_{Al} = 53\ cm^{-1}$). Auch läßt sich eine sehr genaue Eichung des Radium E vornehmen[1]).

Es zeigte sich, daß das mit 1 g Uranelement im Gleichgewicht stehende Radium E bei der Messung durch 0,03 mm Al 30,4 willkürlichen Einheiten entsprach, während der härtere Anteil der β-Strahlung eines mit 1 g Uran im Gleichgewicht stehenden Uran Z unter den gleichen Bedingungen die Aktivität von nur 0,022 Einheiten besitzt. Daraus würde das Abzweigungsverhältnis von Uran Z zur Uranreihe 0,022 : 30,4 = rund 0,07% betragen. Da der härtere Anteil der Uran Z-Strahlung höchstens etwa ein Viertel seiner Gesamtstrahlung ausmacht, wird das Abzweigungsverhältnis entsprechend höher sein, schätzungsweise etwa zwischen 2 und 3‰ liegen.

Die Bestimmung liefert somit bemerkenswerterweise in Übereinstimmung mit Hahn dieselbe niedrige Zahl für das Abzweigungsverhältnis Uran Z : Uran X_2, obgleich ein ganz anderer β-Strahler zur Intensitäts-

---

[1]) In der ZS. f. phys. Chem. (B) 7, 74, 1930 wurde die Eichung von Ra E in Radiumäquivalenten beschrieben. An Hand des bekannten Faktors Ra : U im radioaktiven Gleichgewicht läßt sich das Ra E auch in Uranäquivalenten ausdrücken.

bestimmung herangezogen wurde. Ob daraus jedoch der Schluß gezogen werden darf, daß dieses Abzweigungsverhältnis tatsächlich so niedrig ist, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden.

Seinerzeit hat die Größenordnung dieses Verhältnisses die Frage nach dem in Betracht gezogenen genetischen Zusammenhang zwischen dem Uran Z und der Actiniumreihe im negativen Sinne entschieden. Eindeutiger spricht dagegen die Diskrepanz zwischen dem Atomgewicht des Uran Z (gleich dem des Uran $X_1 = 234$) und den vermutlich ungeraden Atomgewichten der Glieder der Actiniumreihe, auf die man auf Grund der massenspektroskopischen Befunde Astons[1]), gestützt durch die Hyperfeinstrukturuntersuchungen Kopfermanns[2]), beim Blei schließen darf.

Zusammenfassung. Die Absorptionskurve des Uran Z läßt sich durch die Superposition der Absorptionskurven von zwei verschieden absorbierbaren Gruppen von β-Strahlen und von der neu gefundenen γ-Strahlung des Uran Z deuten.

Der härtere Anteil der β-Strahlung wird in Aluminium mit der Halbwertsdicke $D_{Al} = 0{,}013$ cm, der weichere mit $D_{Al} = 0{,}004$ cm absorbiert; die entsprechenden Absorptionskoeffizienten sind $\mu_{Al} = 53$ bzw. $173\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Die γ-Strahlung des Uran Z wird in Blei mit der Halbwertsdicke $D_{Pb} = 0{,}63$ cm absorbiert; der dazu gehörige Absorptionskoeffizient ist $\mu_{Pb} = 1{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$ und das $\mu/\varrho = 0{,}097$.

Die Aktivität dieser γ-Strahlung des Uran Z stellt einen beträchtlichen Teil (4 bis 7%) der gesamten γ-Aktivität des Uran X_1 im Gleichgewicht mit seinen kurzlebigen Folgeprodukten dar.

Der Vergleich der Uran Z-Aktivität mit einem geeichten Radium E liefert in Übereinstimmung mit O. Hahn ein etwa 2 bis 3‰ betragendes Abzweigungsverhältnis Uran Z zu Uran X_2. Diese Folgerung braucht jedoch nicht zwingend zu sein.

Herrn Prof. O. Hahn bin ich für das anregende Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

---

[1]) F. W. Aston, Nature **123**, 313, 1929.
[2]) H. Kopfermann, Naturwissenschaften **19**, 400, 1931.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Notiz über die Halbwertszeit von UX_1.

Von **Ernst Walling** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 8. März 1932.)

Die Halbwertszeit des Uran X_1 wurde bei Messungen über einen großen Zeitbereich zu 24,5 Tagen bestimmt.

Der letzte Bericht der Internationalen Radium-Standard-Kommission[1]) gibt für die Halbwertszeit von Uran X_1 neben dem von ihr bevorzugten Wert 24,5 Tage auch den kürzeren 23,8 Tage an.

In Anbetracht dieser Unsicherheit seien hier die Ergebnisse der Abfallsmessungen an den drei Uran X-Präparaten wiedergegeben, die für die vorstehende Arbeit und für die Halbwertszeitbestimmung von Uran II verwendet worden sind.

Die Messungen erfolgten in einem durch 0,03 bzw. 0,07 mm Al abgedeckten β-Elektroskop. Systematisch wurden sie mit etwa dem 250. Tage begonnen (das UX ist zu dieser Zeit auf rund $1\,^0/_{00}$ zerfallen) und erstreckten sich bis zum völligen Zerfall des UX. Es blieb danach eine Restaktivität zurück, die jedoch nur einige Milliontel, bei dem härteren Teil sogar nur einige Zehnmilliontel der Anfangsaktivität ausmachte. Diese sehr geringe Restaktivität, die den Uran X-Abfall scheinbar verzögerte, konnte auf Grund einer chemischen Trennung einwandfrei als hervorgerufen durch Spuren von Radiothor mit seinen Zerfallsprodukten nachgewiesen werden.

Wurden diese geringen Aktivitäten von den gemessenen Werten abgezogen, so ergaben die sechs Kurven im Mittel die Halbwertszeit 24,52 Tage, bei einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,05 Tagen.

Mit diesem Ergebnis stimmten auch die Resultate der doppelten Eichung gut überein, die mit einem der drei Präparate vorgenommen wurde. Die Messungen erfolgten zuerst am 31., dann am 229. Tage seit der Trennung vom Uran und sind hier wiedergegeben:

---

[1]) Phys. ZS. **32**, 569—581, 1931; daselbst auch die Literatur.

Eichungen	Aktivität in willk. Einh. gemessen durch	
	0,03 mm Al	0,07 mm Al
1. Am 31. Tage	1 855 000 ± 1 Proz.	1 465 000 ± 1 Proz.
2. Am 229. „	6 782 ± 1,5 „	5 383 ± 1,5 „
Aus 1. berechnet für den 229. Tag.		
Mit $T = 24{,}5$ Tage . .	6 860	5 415
Mit $T = 23{,}8$ „ . .	5 845	4 616

Eine unbekannte Substanz mit durchdringenden β-Strahlen ist also in den Uran X-Präparaten nicht vorhanden.

In bezug auf eine eventuelle weiche β-Strahlung ließ sich kein so eindeutiges Ergebnis erzielen, da das nicht zu vermeidende α-strahlende Ionium die Messungen der weichen β-Strahlung von Uran X im α-Elektroskop stets unsicher macht.

Es wurden jedoch außerhalb der Meßfehler auch keinerlei Anzeichen gefunden, die die Annahme der Existenz eines weichen Strahlers[1]) rechtfertigen würden.

[1]) A. Piccard u. E. Stahel, Phys. ZS. **23**, 1, 1922; **24**, 80, 1923; dagegen O. Hahn, ebenda **23**, 146, 1922.

Zur Theorie der Detektorwirkung.

Von **Lothar Nordheim** in Göttingen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1932.)

Das quantenmechanische Bild eines Halbleiters führt zusammen mit einfachen Annahmen über die Übergangsschicht zu einem Mechanismus für die Gleichrichterwirkung des Kontakts zwischen einem Metall und einem Halbleiter. Er liefert die richtige Größenordnung und Temperaturabhängigkeit des Effektes und führt zu ganz plausiblen Verhältnissen an der Grenzschicht.

Einleitung. Die bisherigen Theorien der Detektorwirkung sind wohl alle bis jetzt als nicht voll befriedigend anzusehen[1]). Der Hauptgrund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß man kein genaueres Modell eines Halbleiters besaß, dessen Beteiligung für die Gleichrichterwirkung eines Kontaktes wesentlich zu sein scheint. Die moderne Theorie ergibt nun zwanglos einen einfachen Mechanismus, der im folgenden beschrieben werden soll. Er muß unter den Verhältnissen, wie sie tatsächlich vorliegen, notwendigerweise wirksam sein, und da er gerade die typischen Erscheinungen

---

[1]) Es seien hier erwähnt: 1. W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 87, 1923. Hier wird angenommen, daß es sich im wesentlichen um eine kalte Emission handelt, die unsymmetrisch aus den beiden in Kontakt stehenden Materialien erfolgt. Man kann hiergegen einwenden, daß die Spannung an der Kontaktstelle unzulässig hoch werden müßte, und ferner ist es schwer zu verstehen, warum gerade ein Halbleiter beteiligt sein muß. Eine genauere Diskussion der Verhältnisse geben W. Ch. van Geel, ZS. f. Phys. **69**, 765, 1931; J. Frenkel, Phys. Rev. **36**, 1607, 1930, die die Gleichrichterwirkung auf Grund der Unsymmetrie der Durchlässigkeit eines Potentialberges bei Überlagerung eines starken Feldes untersuchen. Dieser Effekt stellt sich als außerordentlich klein heraus. In seinen neueren Untersuchungen hat Schottky selbst diese Auffassung verlassen. W. Schottky u. W. Deutschmann, Phys. ZS. **30**, 839, 1929; W. Schottky, R. Störmer u. F. Waibel, ZS. f. Hochfrequenztechnik **37**, 162, 175, 1931; W. Schottky, Phys. ZS. **32**, 833, 1931. In dieser letzteren Arbeit ist schon der hier zugrunde gelegte Mechanismus angedeutet. Auf diese Arbeiten sei auch hinsichtlich der experimentellen Ergebnisse an dem technisch besonders wichtigen Kupferoxydulgleichrichter verwiesen. Verfasser möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. W. Schottky für freundliche Diskussionen über das Detektorproblem, die die Anregung zu dieser Untersuchung gaben, herzlichst danken. 2. C. Wagner, Phys. ZS. **32**, 641, 1931. Dieser erhält ganz ähnliche Resultate wie die hier abgeleiteten, jedoch erscheinen seine speziellen Ansätze über die Übertrittsmöglichkeit der Elektronen als reichlich ad hoc gemacht, und ferner widerspricht seiner Annahme einer Defektleitung im Cu_2O das normale Vorzeichen des Halleffektes in dieser Substanz (vgl. W. Vogt, Ann. d. Phys. **7**, 183, 1930).

gut wiedergibt, kann man wohl annehmen, daß er auch die wesentliche Rolle spielt.

Die Hauptzüge lassen sich ohne große Rechnungen und unter recht allgemeinen Voraussetzungen gewinnen. Für die Darstellung spezieller Einzelheiten wäre es jedoch notwendig, auch spezielle Hypothesen einzuführen, deren Berechtigung in jedem Falle als fraglich erscheinen kann. Gerade deshalb ist es wünschenswert, zunächst einmal erst das Prinzip klarzustellen[1]).

§ 1. Der Mechanismus der Gleichrichterwirkung. Für die üblichen Detektoren ist charakteristisch): 1. Die Gleichrichtung findet statt an einem Kontakt eines Metalls (M) und eines Halbleiters (H). Dabei ist der Elektronenübertritt von dem Metall in den Halbleiter bevorzugt.

2. Die Art des Kontaktes ist wesentlich. Der „Übergangswiderstand" muß groß sein. Nach Schottky entspricht er einer Äquivalentdicke des Halbleiters von der Größenordnung von Zentimetern.

Wir besprechen die anschauliche Bedeutung dieser beiden Punkte.

1. Das atomphysikalische Bild eines Metalls ist in nullter Näherung ein Potentialtopf, in dem es überall gleichmäßig dicht eine große Zahl von Elektronenniveaus (Kontinuum) gibt. Jedem Niveau kommt ein Strom

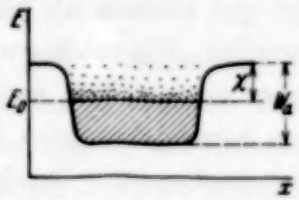


Fig. 1.

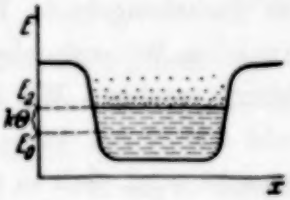


Fig. 2.

zu. Der Zustand eines Elektrons wird also durch eine laufende Welle beschrieben. Die Zustände sind bis zu einem kritischen Niveau E_0 (Parameter der Fermiverteilung) mit Elektronen vollgepackt. Über E_0 erstreckt sich eine quasi-Maxwellsche Elektronenatmosphäre, vgl. Fig. 1. Hier stellt W_a den gesamten Potentialsprung an der Oberfläche und χ die Austrittsarbeit für Thermionen dar.

Das Bild eines Halbleiters ist von A. H. Wilson[2]) gegeben worden. Charakteristisch für ihn ist, daß das Kontinuum von Elektronenzuständen,

[1]) Nach freundlichen persönlichen Mitteilungen sind Theorien der Detektorwirkung auch in Angriff genommen worden von A. H. Wilson, Cambridge, der zu ganz analogen Anschauungen, wie der Verfasser, gekommen ist, und von R. Peierls, Zürich, der auf den wesentlichen Einfluß einer Raumladung auf die Leitfähigkeit eines Halbleiters hinweist.

[2]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1931.

in denen die Elektronen durch den Kristall hindurchlaufen können, erst oberhalb von E_0 anfängt, von einem Energiewert E_2 an. Unterhalb von E_2 kann (je nach der Natur des Halbleiters) ein Gebiet liegen, in dem überhaupt keine möglichen Niveaus vorhanden sind, oder jedenfalls nur eine diskrete Mannigfaltigkeit von Niveaus, die örtlich an bestimmte Störstellen gebunden sind. Eine Leitfähigkeit wird dabei nur durch Elektronen im Kontinuum vermittelt. Die Leitfähigkeit selbst ist dabei proportional zu der Anzahl dieser Elektronen, also

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Theta}{T}}, \tag{1}$$

wo $k\Theta = E_2 - E_0$, und σ_0 konstant oder nur langsam (d. h. mit einer endlichen Potenz) mit T veränderlich ist.

Dieses Bild dürfte auch die Verhältnisse im Kupferoxydul (Cu_2O) gut wiedergeben, bei dem man sich vorzustellen hat, daß erst von den Störstellen mit relativ hoch gelegenen Elektronenniveaus aus eine thermische Anregung von Elektronen in das Kontinuum möglich ist. Speziell möchten wir es noch für wahrscheinlich halten, daß diese Zusatzniveaus nicht alle auf gleicher Höhe liegen, sondern je nach der Art des Einbaues über das ganze sonst verbotene Zwischengebiet verteilt sind.

2. Das Zwischengebiet. Es kann nicht gut einfach als eine Schicht hohen Ohmschen Widerstandes angesehen werden. Ein solches würde keine Gleichrichtung ergeben. Wir haben uns daher vorzustellen, daß die Übergangsschicht erst durch die von den Leitern hereingebrachten Elektronen leitend gemacht wird, daß es also etwa einen bestimmten Bruchteil D der auf sie auftreffenden Elektronen hindurchläßt. Das einfachste Bild, das man sich hierzu machen kann, wäre das eines zwischengeschalteten Potentialberges, von dem wir der Anschaulichkeit halber reden werden. Dieser Ansatz ist jedoch nur phänomenologisch zu werten. Eine jede Schicht sehr hohen Widerstandes, die nicht viel dicker ist als etwa die freie Weglänge in H, würde ebenso wirken. Es kommt nur darauf an, daß sie einen wesentlichen Teil der Potentialdifferenz aufnimmt. Eine mögliche Deutung wird in § 3 vorgeschlagen. Doch brauchen wir hier nicht genauer darauf einzugehen. Es genügt, die Zwischenschicht durch einen Transmissionskoeffizienten D zu beschreiben, der das Verhältnis der auftreffenden zu den durchgelassenen Elektronen angibt. Es ist allgemein bekannt, daß ein solcher Transmissionskoeffizient symmetrisch für aus entgegengesetzten Richtungen ankommende Elektronen ist.

Bringen wir jetzt Metall und Halbleiter in einen derartigen Kontakt. Ohne äußeres Feld ist dann die Gleichgewichtsbedingung bekanntlich die,

daß die Nullniveaus E_0 in beiden Komponenten auf gleiche Höhe kommen. Dies ist nur der Ausdruck der Tatsache, daß die Anzahlen der von beiden Seiten durch die Grenzschicht hindurchtretenden Elektronen gleich sind. Durchgehen können dabei Elektronen, die sich in solchen Niveaus befinden, denen auf der anderen Seite in gleicher Höhe ein Zustand des Kontinuums gegenüberliegt, in dem sie sich also weiter bewegen können. D. h. es können hier alle diejenigen Elektronen übertreten, die oberhalb des Niveaus E_2 gelegen sind. Elektronen unterhalb E_2 in M würden an der Grenzschicht total reflektiert. In H haben sie ja überhaupt keine freie Beweglichkeit.

Legen wir jetzt eine Spannung Φ an das ganze System an, so wird ein Teil in M und H selbst verbraucht, ein Teil φ jedoch kommt direkt an die Grenzschicht zu liegen. Ein solches Potential bedeutet anschaulich einfach ein Verschieben der beiden Seiten der Fig. 3 gegeneinander. Der

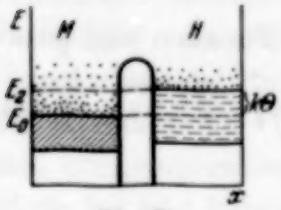


Fig. 3.

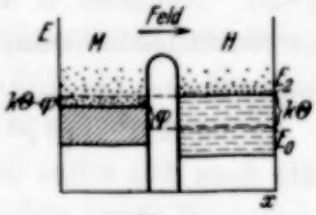


Fig. 4.

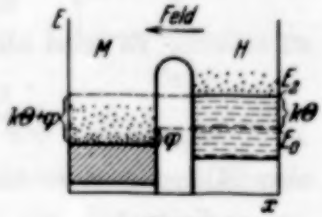


Fig. 5.

Strom durch die Grenzschicht ist gegeben durch die Differenz der von beiden Seiten her durchgehenden Elektronen, und zwar ist er, das ist nun der wesentliche Punkt, unsymmetrisch in bezug auf φ.

Legen wir das Feld in der Flußrichtung $M \rightarrow H$ an, so wird M gehoben (Fig. 4). Man sieht ohne weiteres, daß dabei die Zahl der auftreffenden Elektronen aus M oberhalb von E_2 stark vermehrt wird. Der Strom wird also stark mit φ ansteigen. Legen wir jedoch das Feld in der Sperrichtung $H \rightarrow M$ an, so wird die Anzahl der aus H ankommenden Elektronen nicht vermehrt, sondern ist immer nur proportional zu der Anzahl der Elektronen oberhalb von E_2. Der Strom kann also einen Grenzwert nicht überschreiten.

§ 2. Die Charakteristik der Kontaktstelle. Eine zahlenmäßige Abschätzung kann man folgendermaßen erreichen. Das Problem, die Zahl der Elektronen zu bestimmen, die eine Energie größer als eine bestimmte Schwellenenergie haben, und durch eine Grenzfläche durchtreten können, ist genau dasselbe wie das der Thermionenemission[1]). Kann im Mittel der

[1]) Vgl. z. B. L. Nordheim, Phys. ZS. **30**, 177, 1929. Durch diese Zurückführung auf die Thermionenemission erreichen wir weitgehende Freiheit von speziellen Modellvorstellungen, da ja die Emissionsformel (2) bereits aus sehr allgemeinen thermodynamischen Voraussetzungen folgt. Sie bleibt auch für

Bruchteil $\overline{D}$ der Elektronen mit einer Energie größer als E^* die Grenzfläche passieren, so ist die Stromdichte des Emissionsstromes

$$i = A\overline{D}T^2 e^{-\frac{E_0 - E^*}{kT}}. \tag{2}$$

Dabei ist A eine universelle Konstante $\left(= \frac{4\pi m e k^2}{h^3}\right)$, also für alle Materialien gleich. $\overline{D}$ ist ebenfalls wegen der Symmetrie für M und H dasselbe und voraussichtlich (vgl. § 3) nicht wesentlich von φ und T abhängig. Der Gesamtstrom ist gleich der Differenz der Ströme, die nach beiden Seiten hindurchgehen. Dabei haben wir im Halbleiter

$$E^* = E_2; \quad E_0 - E^* = E_0 - E_2 = -k\Theta, \tag{3a}$$

und im Metall

$$E^* = E_2 - \varphi; \quad E_0 - E^* = E_0 - E_2 + \varphi = -k\Theta + \varphi \tag{3b}$$

zu setzen. Es wird also der resultierende Strom als Funktion von φ

$$i = i_M - i_H = A\overline{D}T^2\left(e^{\frac{-k\Theta+\varphi}{kT}} - e^{-\frac{k\Theta}{kT}}\right) = A\overline{D}T^2 e^{-\frac{\Theta}{T}}\left(e^{\frac{\varphi}{kT}} - 1\right), \tag{4}$$

also näherungsweise nach (1)

$$i = \overline{D}C\sigma\left(e^{\frac{\varphi}{kT}} - 1\right), \tag{5}$$

wo C nur langsam mit T veränderlich und σ die Leitfähigkeit von H ist.

Die volle Charakteristik der Kette ergibt sich dann aus der Bedingung, daß der Strom in den Leitern selbst gleich dem obigen sein muß. Sei also R der rein Ohmsche Widerstand der Kette ohne Berücksichtigung der Grenzschicht und $\Phi - \varphi$ die Spannung, die in den Leitern selbst verbraucht wird, so gilt also

$$i = \frac{\Phi - \varphi}{R} = \overline{D}C\sigma\left(e^{\frac{\varphi}{kT}} - 1\right). \tag{6}$$

Halbleiter bestehen, da ja für sie, sowohl in M als auch in H, nur das Verhalten derjenigen Elektronen zu betrachten ist, die schon eine beträchtliche thermische Energie besitzen, und also nicht mehr dem entarteten Gebiet der Fermiverteilung angehören. Es sei auch noch darauf hingewiesen, daß für den Ansatz des Gesamtstromes nach (4) einfach die Differenz von i_M und i_H genommen werden darf. Die Besetzung des Endzustandes nach dem Durchgang (Fermifaktoren in den Übergangswahrscheinlichkeiten) braucht nicht berücksichtigt zu werden, da die entstehenden Zusatzglieder bei der Stromberechnung in bekannter Weise herausfallen würden [vgl. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 689, 1928]. — Eine wesentliche Vernachlässigung in unserem Ansatz ist jedoch darin enthalten, daß wir E_0 als von der Temperatur unabhängig annehmen. Dies ist aber nach allem, was man über die Metallelektronen weiß, stets weitgehend berechtigt.

Ist R klein gegenüber dem „Grenzschichtwiderstand", so kommt die ganze Potentialdifferenz an die Grenzschicht selbst zu liegen, man kann also in diesem Falle $\varphi = \Phi$ setzen, und (5) ergibt schon die volle Charakteristik. Sie scheint qualitativ und größenordnungsmäßig gut mit der Erfahrung zu stimmen, wenn man $\overline{D}$ als wesentlich unabhängig von T und φ annimmt.

Ferner kann man noch folgendes aussagen: Der Sperrschichtwiderstand wird annähernd (für verschiedene Temperaturen) proportional dem Widerstand des Halbleiters gehen (Schottky). Gleichrichtung wird sich ferner erst von einer Mindestspannung $\varphi \sim kT$ ab, also etwa $^1/_{30}$ Volt bei Zimmertemperatur, ergeben. Ferner ist die Art der Grenzschicht von großem Einfluß, da sie den Transmissionskoeffizienten $\overline{D}$ bestimmt. Die große Variabilität des Sperrwiderstandes erklärt sich zwanglos aus der Empfindlichkeit von $\overline{D}$ gegenüber Schichtänderungen (vgl. § 8). Bei Fehlen des Potentialberges (d. h. kein Übergangswiderstand) ergibt sich auch keine Gleichrichtung. Ebenso dürfte bei sehr hohen Feldern (große Stromdichten) der Potentialberg erniedrigt werden, so daß dann ebenfalls die Gleichrichterwirkung verwischt wird.

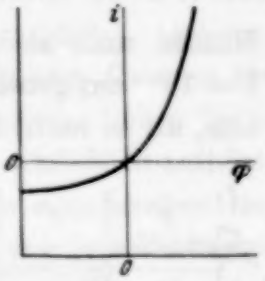


Fig. 6.

Der Effekt kann natürlich bei allen Halbleitern auftreten und auch bei einer Schaltung verschiedener Halbleiter gegeneinander. Ferner könnte auch die Kristallorientierung eine Rolle spielen.

§ 3. Über die Natur der Zwischenschicht. Der mittlere Transmissionskoeffizient $\overline{D}$ für die Glühemission ist gegeben durch[1])

$$\overline{D} = \frac{1}{kT} \int_0^\infty D(E_2 + X)\, e^{-\frac{X}{kT}}\, dX, \tag{7}$$

wenn alle Elektronen oberhalb von E_2 eine Durchgangswahrscheinlichkeit $D(E)$ haben. Diese letztere ist für den Durchgang durch einen beliebigen Potentialberg, dessen Verlauf durch eine Funktion $U(x)$ gegeben sei, sehr genähert

$$D(E) = e^{-\frac{4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U-E)}\, dx}, \tag{8}$$

wobei über dasjenige Gebiet zu integrieren ist, in dem $U - E \geqq 0$ ist, d. h. die Potentialerhebung über das Energieniveau hinausgeht. Man sieht,

[1]) Vgl. L. Nordheim, Phys. ZS. **30**, 177, 1929.

daß man genähert $\overline{D}$ durch $D(E_2)$ ersetzen kann, sofern nur $U - E$ größer als kT ist. Die genaue Form von $U(x)$ ist natürlich nicht bekannt, doch kann man leicht einsehen, daß die Größenordnung vernünftig wird. Wäre der Potentialberg rechteckig, d. h. U konstant, so gibt (8)

$$D = e^{-\frac{4\pi}{h} l \sqrt{U-E}}, \tag{9}$$

wo l die Dicke des Berges ist. Mißt man $U - E$ in Volt, so ist dies zahlenmäßig

$$D = 10^{-4{,}5 \cdot 10^7 \, l \sqrt{U-E}}.$$

Nimmt man also etwa $U - E$ zu 1 Volt an, so gibt eine Dicke von $l = 10^{-7}$ cm gerade ein plausibles D von $10^{-4{,}5}$. Es dürfte aber l größer sein, als es nach dieser Abschätzung herauskommt, da 1 Volt für die Höhe reichlich groß sein dürfte, und auch der wirkliche abgerundete Berg eine größere Durchlässigkeit zeigen wird als ein kastenförmiger (Bildkraft). Eine Schichtdicke von etwa 10^{-6} cm liegt also durchaus im Bereich des Möglichen. Schottky hat allerdings aus Kapazitätsmessungen einen etwas größeren Wert, nämlich etwa 10^{-5}, erhalten. Die Interpretation als eine wahre Schichtdicke ist vielleicht jedoch nicht unbedingt zwingend.

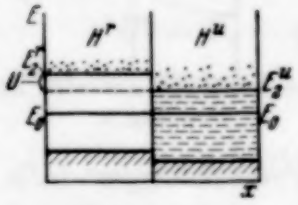


Fig. 7.

Als Möglichkeit einer modellmäßigen Erklärung eines Potentialberges sei auf folgenden Umstand hingewiesen. Die Leitfähigkeit von Cu_2O scheint erst durch Störungen hervorgerufen zu werden (wahrscheinlich überschüssiges O). Das bedeutet nach dem Bild des Halbleiters von Wilson etwa folgendes: Im reinen Cu_2O ist gerade ein Streifen von Elektronenniveaus abgeschlossen, und es besteht ein endlicher energetischer Zwischenraum zu dem nächst höheren, für tiefe T leeren, Streifen. Die kritische Energie E_0 liegt gerade in der Mitte des verbotenen Zwischengebietes. Durch die Verunreinigungen werden räumlich festliegende Zwischenniveaus erzeugt. Sie bewirken, daß E_0 höher rückt, also die Differenz $E_2 - E_0$ kleiner wird. Beim Kontakt von dem reinen Material und dem mit Störstellen kommt wieder E_0 in beiden Teilen auf gleiche Höhe (Fig. 7). Das Kontinuum fängt also im reinen Material erst in größerer Höhe an. Eine relativ störungsfreie Zwischenschicht, über deren Existenz man a priori natürlich nichts aussagen kann, würde also direkt wie ein Potentialberg wirken. Seine effektive Höhe ist die Differenz $E_2^r - E_2^u$. Die Verhältnisse sind natürlich entsprechend, wenn der eine Teil nicht völlig rein, sondern nur die Konzentration der Störstellen kleiner ist. Dann wird die „Höhe des

Potentialbergs" sehr klein sein können. Dabei würde eventuell die Temperaturabhängigkeit ein wenig anders werden, wenn die Elektronen, die infolge ihrer thermischen Energie ihn überschreiten können, merklich werden.

Durch das Anlegen der Spannung wird der Berg natürlich beeinflußt, indem er einerseits durch das überlagerte Feld deformiert, und andererseits das Niveau E_2 verschoben wird. Es ist klar, daß die an ihm liegende Spannung φ nicht größer als etwa $U - E_2$ werden kann, da dann das Elektron auch schon klassisch den Berg überwinden könnte, wobei D sehr nahe gleich l würde und die Spannung zusammenbrechen müßte. Andererseits mußte $\varphi > kT$ sein. Es ergeben sich also ziemlich enge Grenzen für die Gleichrichterwirkung, und es ist verständlich, daß sie bei hohen Temperaturen und ebenso bei hohen angelegten Spannungen schließlich aufhört.

Um dies genauer zu verfolgen, wäre allerdings eine eingehendere Behandlung der Raumladung an und in der Grenzschicht sowie ihres Einflusses auf den Potentialberg erforderlich. Ebenfalls könnte es auch sein, daß die Leitfähigkeit des Halbleiters durch die Raumladung beeinflußt wird. Diesem Umstand kann dann jedenfalls nicht allein mehr durch den phänomenologischen Ansatz eines Potentialberges Rechnung getragen werden, wenn die Ausdehnung der Raumladung wesentlich größer wird als die freie Weglänge der Elektronen. Aus diesen Gründen ist die vorliegende Theorie nur als qualitativ zu werten, aber zu einer genaueren Behandlung wäre es ersichtlich notwendig, sehr spezielle Annahmen zu machen, deren Berechtigung sich kaum übersehen ließe.

Anmerkung bei der Korrektur. In einer inzwischen erschienenen Arbeit[1]) kommen J. Frenkel und A. Joffé zu ähnlichen Schlußfolgerungen wie der Verfasser.

[1]) Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 60, 1932.

Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle.

II. Einfache und Mischzusätze von Erdalkalichloriden.

Von **Hans Schönfeld** in Halle (Saale).

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1932.)

Die Untersuchung von Schmelzflußkristallen aus „reinsten" NaCl-Präparaten verschiedener Herkunft ergibt in allen Fällen deutliche Unterschiede. Für De Haen-NaCl Nr. 186 wurde der Einbau von Na_2SO_4, $NaNO_3$, $BeCl_2$, $MgCl_2$ (MgO), $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ systematisch untersucht. Starke Zunahmen der Kohäsionsgrenzen treten nur bei jenen Erdalkalichloriden ($CaCl_2$, $SrCl_2$) auf, deren Einbau als *molekulardispers* anzusehen ist; bei ultramikroskopischer Ausscheidung ($MgCl_2$, $BaCl_2$) findet keine oder nur geringe Wirkung statt. Im Falle zweier gleichzeitig eingebauter Fremdstoffe entspricht die gesamte Schub- und Reißverfestigung für geringe Zusatzmengen der *Summe* der entsprechenden Einzelverfestigungen, bei größeren Mengen kann die Gesamtverfestigung stärker zunehmen. — Die *Streckgrenzen* der reinen und Zusatzkristalle sind stets *scharf* bestimmt, *die Zerreißwerte bilden ein wohldefiniertes Häufigkeitsspektrum*, dessen Maxima verschiedenen an ihren Doppelbrechungseffekten erkennbaren Stadien der Verformung und Verfestigung zugeordnet werden können.

1. Einleitung.

§ 1. Übersicht. Im ersten Teil der vorliegenden Untersuchungsreihe ist von A. Edner gezeigt worden, daß systematisch gesteigerte Zusatzmengen von KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$ in NaCl-Schmelzflußkristallen eine *gesetzmäßige Zunahme der Kohäsionsgrenzen* bewirken[1]). Durch die nachstehende Arbeit wurden diese Befunde in mehrfacher Hinsicht zu erweitern gesucht. Die überaus starke Empfindlichkeit der Festigkeitseigenschaften gegenüber gewissen Fremdstoffen kann dazu benutzt werden, eine zunächst qualitative *Unterscheidung verschiedener „reinster" Ausgangspräparate in bezug auf ihre Reinheit* vorzunehmen. Hierbei konnte eine Reihe neuer Beobachtungstatsachen gesammelt werden, die für die Beurteilung des Verfestigungsmechanismus der zusatzfreien Kristalle von erheblicher Bedeutung sind. Um das Wesen der Festigkeitsbeeinflussung durch Zusätze weiter aufzuklären, erschien es wünschenswert, die Wirkung einer möglichst vollständigen Serie chemisch verwandter Zusatzstoffe quantitativ festzulegen. Zu diesem Zweck wurden die Untersuchungen von Edner auf *sämtliche*

[1]) A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932.

Erdalkalichloride ausgedehnt. Neben dem Einfluß *einfacher* Zusätze wurde auch jener von *zwei gleichzeitig hinzugefügten* Erdalkalichloriden untersucht, nachdem ja im reinsten Ausgangsmaterial sicherlich noch *mehrere* verschiedene Fremdstoffe als Beimengungsreste enthalten sind.

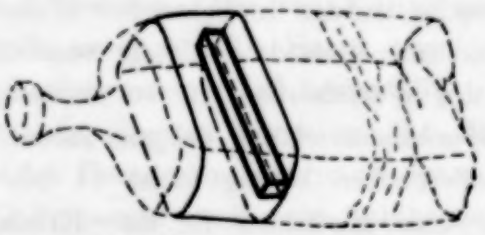


Fig. 2. Lage der Grundkristallschicht und der aus ihr gespaltenen Versuchsstäbchen im Ausgangskristall.

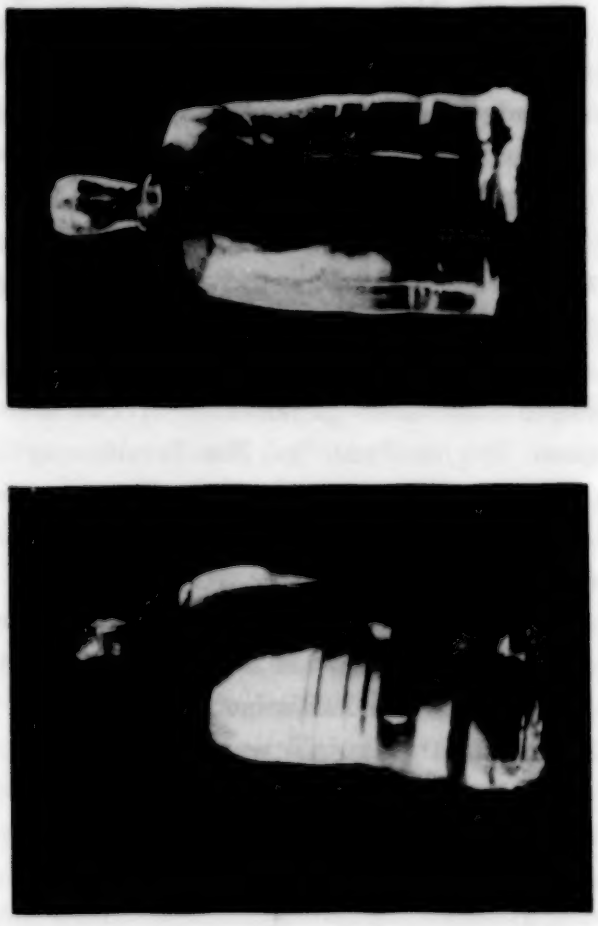


Fig. 1. Na Cl-Schmelzflußkristalle (S I) in natürlicher Größe.

§ 2. Kristallherstellung, Festigkeitsversuch, Ultramikronenzählung. Die Herstellung sämtlicher in dieser Arbeit untersuchten synthetischen Kristalle erfolgte nach dem bekannten Ziehverfahren von Kyropoulos unter genauer Beachtung der von Edner ermittelten Bedingungen zur Erzielung streng

reproduzierbaren Kristallmaterials[1]). Aus den erhaltenen Kristallindividuen (z. B. Fig. 1) wurden hierzu, wie bei Edner, die für Vergleichszwecke allein brauchbaren, dem „Grundkristall" entsprechenden Schichten abgetrennt und daraus die zu untersuchenden Würfelspaltstäbchen hergestellt (Fig. 2).

Die Festigkeitsversuche wurden in bekannter Weise knick- und erschütterungsfrei vorgenommen[2]) und erfolgten ausschließlich für *Zug senkrecht zu einer von den Würfelebenen, die im Ausgangskristall parallel zur Wachstumsrichtung gelegen* waren. Die Länge der Zerreißstäbchen betrug meist 14 bis 16 mm, so daß nach dem Einkitten in die Kristallfassungen des Dehnungsapparates sich eine freie Länge von 10 bis 12 mm ergab; die Querschnitte betrugen 4 bis 10 mm^2. Die *Streckgrenze S* des Kristalls wurde durch das erste Auftreten *sichtbarer* Translationsstreifung auf den Seitenflächen (Fig. 3) gekennzeichnet. Hierzu wurde die Belastung in Abständen von etwa 30 Sekunden um je 5 g/mm^2 stetig erhöht und als Streckgrenze das Mittel der vorangegangenen und jener Ablesung genommen, bei der die erste Translationsstreifung zu erkennen war. Die weitere Belastung bis zur *Zerreißgrenze Z* erfolgte mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit von etwa 12 $g/mm^2 \cdot sec$[3]). Zur Berechnung mittlerer Versuchswerte wurden bei den Kristallen mit Fremdzusatz stets mindestens vier, meist sechs, einwandfrei erhaltene und statistisch miteinander vereinbare Einzelwerte benutzt.

Fig. 3. Translationsstreifung auf dem einen der beiden zur Zugrichtung parallelen Würfelflächenpaare eines Schmelzflußkristallstäbchens (2,5fache Vergr.).

Die Teilchenzählungen erfolgten im Spaltultramikroskop unter den gleichen Beleuchtungsbedingungen wie bei Edner und mittels des gleichen Zählfeldes von $7{,}15 \cdot 10^{-3}$ mm^2 bei 220facher Vergrößerung. An je zwei Kristallblättchen des gleichen Materials wurden jeweils 50 verschiedene

[1]) a. a. O., § 4.

[2]) F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930.

[3]) Bei den Versuchen von Edner (a. a. O.) betrugen die Wartezeiten zur Entwicklung sichtbarer Translationsstreifung etwa 5 Minuten, die Belastungssteigerung bis zur Zerreißgrenze erfolgte mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 g/mm^2 . sec. Während die letztere Verschiedenheit für die Höhe der Zerreißgrenze keine nennenswerte Bedeutung besitzt (vgl. Tabelle 5, § 4), sind die verschiedenen Wartezeiten bei der Bestimmung der Streckgrenze von erheblichem Einfluß: Kristall S 1 gab bei Edner 165 ± 6 g/mm^2, dagegen ergab sich hier nach Tabelle 2 (§ 3) 149 ± 3 g/mm^2, und ähnlich bei den Kristallen mit Fremdzusatz.

Raumstellen ausgezählt und die Gesamtsumme dieser Zählergebnisse als „Ultramikronenzahl N" festgestellt.

II. Zusatzfreie NaCl-*Schmelzflußkristalle.*

§ 3. Die Kohäsionsgrenzen von Schmelzflußkristallen aus verschiedenen „reinsten" NaCl-*Präparaten.* Die von Edner untersuchten zusatzfreien Schmelzflußkristalle waren aus De Haens reinstem NaCl mit Analysenschein der Fabrikationsnummer 186 hergestellt, einige Vergleichskristalle auch aus Material der gleichen Firma mit der Fabrikationsnummer 196. Außer diesen beiden Präparaten wurden in der vorliegenden Arbeit noch die reinsten NaCl-Präparate der Firmen Kahlbaum (Berlin), Merck (Darmstadt) und der Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Paris) einer eingehenderen Untersuchung unterzogen.

Die in diesen Ausgangsstoffen enthaltenen Beimengungsreste sind nur für die De Haen-Präparate bekannt, deren Analysenscheine in der Arbeit von Edner abgedruckt sind und miteinander übereinstimmen. Nachdem die mechanische Verschiedenheit von Kristallen der beiden Präparate von Edner gefunden worden war, erfuhren wir durch freundliche Mitteilung der Firma De Haen, daß zwischen den beiden Präparaten auch analytisch Unterschiede festgestellt werden konnten, und zwar beruhen die analytisch nachgewiesenen Verschiedenheiten der Präparate 186 und 196 auf einem geringeren Gehalt an H_2S-Metallen, Eisensalzen, Kaliumsalzen und Sulfaten im letzteren Präparat. Nach den Angaben der Analysenscheine enthält Nr. 186 (soweit *diese* Stoffe in Betracht kommen) in Gewichtsprozenten höchstens 0,0001 H_2S-Metalle, 0,0001 Eisensalze als Fe, 0,01 Kaliumsalze als K, 0,002 Sulfate als SO_4. Der Gehalt an Ca-Salzen wird auf Grund der neueren Analysen für beide Präparate mit höchstens 0,002% als Ca angegeben (Analysenscheine: 0,005% Ca). Dem besonderen Entgegenkommen der Firma De Haen verdanken wir auch noch eine Sonderanfertigung von reinstem NaCl, welche um 0,00002% H_2S-Metalle (berechnet als Pb) weniger enthält als das Präparat 196, nach unseren Wahrnehmungen bezüglich der übrigen Beimengungen aber damit nicht völlig identisch sein dürfte. Wir möchten auch an dieser Stelle der Firma De Haen für ihre freundliche Hilfe den besten Dank aussprechen.

Auf Grund einer Bemängelung des von der Firma Rhône-Poulenc gelieferten Präparats erhielten wir entgegenkommenderweise eine Sonderanfertigung zugesandt, die ebenfalls zur Kristallherstellung Verwendung fand.

Um wenigstens eine vorläufige Übersicht über die Reinheitsunterschiede der einzelnen NaCl-Präparate zu erhalten, hat Herr Dr. E. Rexer freund-

licherweise für sie die von ihm als „Temperalkalitäten" bezeichneten und für natürliche Steinsalzkristalle schon früher mitgeteilten Alkalitätseffekte[1]) bestimmt. Die Temperalkalität ist für NaCl-Lösungen in Zimmertemperatur definiert als Unterschied des Verbrauchs an n/1000 HCl in Kubikzentimeter für die Titration von je 10 cm³ 0,17 n Lösung von 24 Stunden bei 780° C getempertem, sowie ungetempertem pulverisiertem NaCl-Präparat (Tabelle 1).

Tabelle 1.
Temperalkalitäten einiger reinster NaCl-*Präparate.*

NaCl-Präparat	Verbrauch an n/1000 HCl in cm³ für 10 cm³ 0,17 n Lösung		Temperalkalität in cm³ n/1000 HCl
	des ungetemperten Salzes	des getemperten Salzes 24 Std. bei 780 °C	
De Haen Nr. 186 . . .	0,433	0,330	— 0,103
De Haen Nr. 196 . . .	0,220	0,315	+ 0,095
Kahlbaum	0,256	0,320	+ 0,064
Merck	0,339	0,365	+ 0,026
Rhône-Poulenc	0,269	0,406	+ 0,137

Zur Ermöglichung des Vergleichs mit nicht höchstgereinigtem NaCl-Material wurden von W. Metag im Institut Schmelzflußkristalle aus dem

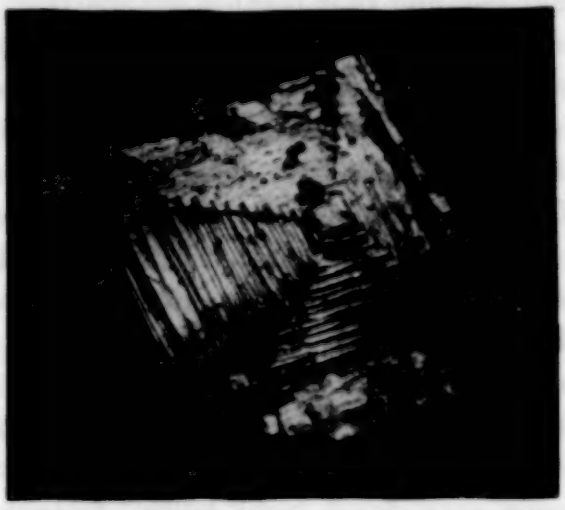


Fig. 4. Siedesalzkristall (L 1) der Saline Schönebeck (natürliche Größe).

Fig. 5. Frei aufgewachsener natürlicher Steinsalzkristall aus Wieliczka (Nr. 2 II) (etwa auf die Hälfte verkleinert).

grobkörnigsten „Vakuumsalz" der Saline Schönebeck (Elbe) hergestellt. Der liebenswürdigen Förderung durch Herrn Bergrat Kerksieck in Schönebeck verdanken wir überdies die Sendung einer Anzahl aus der Lösung

[1]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **70**, 159, 1931, § 8, Tabelle 6, S. 178.

entstandener treppenförmig abgestufter Siedesalzkristalle (Fig. 4). Zum weiteren Vergleich wurden schließlich noch einige natürlich entstandene, in Hohlräumen frei aufgewachsene, unverformte Steinsalzkristalle (Fig. 5) herangezogen.

Die an allen diesen Stoffen erhaltenen Kohäsionsdaten und Ultramikronenzahlen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Bei den Schmelzflußkristallen wurden von jedem NaCl-Präparat mehrere Kristalle hergestellt und möglichst zahlreiche Einzelwerte bestimmt. Im allgemeinen wurden erheblich mehr Zugfestigkeitswerte ermittelt als Streckgrenzen (§ 4); die Anzahl der jeweils zur Mittelbildung benutzten Versuchsdaten ist in der Tabelle in Klammern beigefügt.

Von einer wohl zufälligen Übereinstimmung der Kohäsionsgrenzen (S 3 und S 6) abgesehen, bestehen in allen Fällen Unterschiede weit außerhalb der Fehlergrenzen. Insbesondere zeigen die von der gleichen Firma gelieferten Präparate (S 1 bis S 3, S 6 und S 7) untereinander erhebliche Verschiedenheiten. Das reinere De Haen-Präparat 196 (siehe auch die Ultramikronenzahl!) liefert im Sinne der Ednerschen Ergebnisse gegenüber Nr. 186 eine deutliche Erniedrigung der Streckgrenze und Zerreißfestigkeit; ebenso bei den Kristallen aus den beiden Rhône-Poulenc-Präparaten (S 6 > S 7). Die Zunahme der Streckgrenze bei S 3 gegenüber S 2 könnte nach Ausweis der Ultramikronenzahl mit einer unbekannten Beeinträchtigung der Reinheit des Präparats zusammenhängen, die bedeutende Zunahme des Unterschiedes zwischen Zugfestigkeit und Streckgrenze von S 3 ist dagegen als eine Besonderheit dieses Präparats gegenüber Nr. 186 und 196 anzusehen. Die Ausgangsstoffe (Merck, Rhône-Poulenc) der Kristalle mit den geringsten Ultramikronenzahlen (S 5 bis S 7) erwiesen sich als ungleichmäßig; das Kahlbaumpräparat ergab Kristalle (S 4) mit erheblich größerer photochemischer Ultraviolettempfindlichkeit als die De Haen-Präparate. Die Bevorzugung der letzteren für die Versuche über den Einbau von Fremdstoffen in Steinsalzkristalle erscheint auf Grund dieser Ergebnisse hinterher noch besonders gerechtfertigt.

Die aus dem „Vakuumsalz" der Saline Schönebeck hergestellten Kristalle (S 8) zeigten keinerlei Translationsstreifung bei außerordentlicher Sprödigkeit und ungewöhnlich hoher Zerreißfestigkeit, was auf erhebliche Beimengungswirkung schließen läßt[1]). Die *aus der Lösung entstandenen* Siedesalzkristalle gleicher Herkunft (L 1) ergaben eine viel geringere,

[1]) Ähnlich hohe Zugfestigkeiten fand Edner nur bei NaCl-Schmelzflußkristallen mit maximalem KCl-Zusatz; an natürlichen Kristallen treten zuweilen allerdings noch größere Werte auf (Nr. 12 von Vienenburg bei F. Blank, a. a. O.).

Tabelle 2. Kohäsionsgrenzen und Ultramikronenzahlen von Schmelzflußkristallen aus „reinsten" NaCl-Präparaten und von natürlichen Steinsalzkristallen.

Kristall Nr.	„Reinstes" NaCl-Präparat von	Beschaffenheit des Ausgangsmaterials	Temperalkalität in cm^3 n/1000 HCl	Streckgrenze S in g/mm^2	Zerreißgrenze Z in g/mm^2	Ultramikronenzahl N
S 1	De Haen, Seelze, Nr. 186, mit Analysenschein	feinkristallin trocken	— 0,103	149 ±3 (11)	221 ±7 (13)	149 ±12
S 2	De Haen, Seelze, Nr. 196, mit Analysenschein	grobkristallin trocken	+ 0,095	128 ±2,2 (14)	192 ±8 (36)	99 ± 8
S 3	De Haen, Seelze, Sonderanfertigung ähnlich Nr. 196	sehr grobkristallin feucht	—	140,5 ±2,9 (9)	265 ±33 (20)	201 ±27
S 4	Kahlbaum, Berlin, Nr. XXVII, „zur Analyse"	sehr grobkristallin trocken	+ 0,064	143 ±2,4 (14)	210 ±10 (21)	103
S 5	Merck, Darmstadt	feinpulvrig trocken, Kristallherstellung schwierig	+ 0,026	124 ±3 (4) 135,5 ±1,9 (9)	218,5 ±7,5 (4) 244,5 ±7 (10)	81
S 6	Rhône-Poulenc, Paris	grobkristallin feucht, einzelne blaugrüne Kriställchen wurden entfernt	+ 0,137	143,5 ±1,8 (6)	261 ±20 (18)	88
S 7	Rhône-Poulenc, Paris, Sonderanfertigung	großflockig etwas feucht, einzelne gelbgrüne Kriställchen wurden entfernt	—	123 ±3,7 (8)	208 ±24 (13)	64 ±5
S 8	Saline Schönebeck, grobkörnigstes „Vakuumsalz"	sehr grobkristallin trocken	—	nicht beobachtbar	1184 ±115 (4)	—
L 1	Saline Schönebeck, Siedesalzkristalle	stark glänzende treppenförmige Kristallaggregate, Kristallstücke zerplatzen in höherer Temperatur (Laugeneinschlüsse?)	—	nicht beobachtbar	452 ±9 (3)	—
1	Fundort Bochnia	natürliche, in Hohlräumen frei aufgewachsene Einkristalle mit grober Mosaikstruktur, optisch vollkommen	—	75 (2)	197 ±25 (6)	9 ±8
2 I	Fundort Wieliczka		—	94 ±3,2 (6)	160 ±16 (10)	sehr gering
2 II	Fundort Wieliczka		—	87 ±2 (3)	174 ±14 (5)	—

trotzdem noch hohe Zerreißfestigkeit. Demgegenüber weisen die untersuchten besten *natürlichen* Kristalle (Nr. 1, 2 I, 2 II) kleinere Streckgrenzen und höchstens ebenso große Zerreißfestigkeiten auf wie die besten Schmelzflußkristalle (S 2, S 7, S 1). Von den hier geprüften Kristallarten wurden S 1, S 2 und Nr. 1 bereits früher untersucht; bei Nr. 1 (F. Blank) ist die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen vollständig, bei den De Haen-Schmelzflußkristallen (A. Edner) gilt dies von den Zugfestigkeiten und Ultramikronenzahlen, hingegen finden wir bei S 1 eine erheblich niedrigere Streckgrenze, was wohl auf die Verschiedenheit des Bestimmungsverfahrens (§ 2) zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse der Tabelle 2 beziehen sich auf nicht weiter vorbehandelte Kristalle, deren Ausgangsmaterial keine besondere Wärmevergangenheit besaß. Die in der Tabelle 3 zusammengestellten Versuche zeigen, daß 15stündiges Tempern von De Haen-NaCl 186 und 196 bei 770° C *vor* dem Schmelzen Kristalle mit merklich erhöhten Kohäsionsgrenzen liefert. Die Herstellung eines Schmelzflußkristalls (S 2b) aus den Grundkristallschichten (maximale Reinheit!) dreier normaler De Haen-196-Kristalle (S 2) ergibt bei unveränderter Streckgrenze eine bedeutende Zunahme der

Tabelle 3.

Einfluß der Vorbehandlung des Ausgangsmaterials bzw. der Versuchskristalle auf die Kohäsionsgrenzen.

Kristall Nr.	De Haen-NaCl	Vorbehandlung	Streckgrenze S in g/mm²	Zerreißgrenze Z in g/mm²	Ultramikronenzahl N
S 1	186	keine	149±3 (11)	221± 7 (13)	149±12
S 1 a	186	Ausgangsmaterial getempert 15 Std. bei 770° C	206 (1)	278±20 (7)	116
S 2	196	keine	128±2,2 (14)	192± 8 (36)	99± 8
S 2 a	196	Ausgangsmaterial getempert 15 Std. bei 770° C	155 (2)	256±19 (7)	74
S 2 b	196	Schmelze aus drei Grundkristallschichten von S 2	127 (1)	245±14 (8)	60
S 2	196	keine	128±2,2 (14)	192± 8 (36)	
S 2 A	196	S 2 getempert 6 Std. bei 600° C	120±2,4 (5)	188±10 (8)	
S 2 B	196	S 2 getempert 6 Std. bei 780° C	nicht beobachtbar	303±16 (8)	
2 II	natürlicher Kristall von Wieliczka	keine	87±2 (3)	174±14 (5)	
2 II A		2 II getempert 6 Std. bei 600° C	~87 (2)	173± 9 (5)	
2 II B		2 II getempert 6 Std. bei 780° C	nicht beobachtbar	195±18 (3)	

Zerreißfestigkeit, somit eine deutliche Verbesserung. Durch sechsstündiges Tempern von Spaltstäbchen normaler De Haen-196-Kristalle, die aus dem Heizofen sofort auf Zimmertemperatur gebracht wurden, erhält man für 600° C eine geringe Erniedrigung der Kohäsionsgrenzen, für 780° C hingegen die bekannte, mit dem Einfluß der Beimengungen zusammenhängende Zunahme der Zerreißfestigkeit[1]). Bei dem zum Vergleich untersuchten natürlichen Kristall Nr. 2 II tritt diese ebenfalls auf, dagegen fand bis 600° C keinerlei Änderung statt.

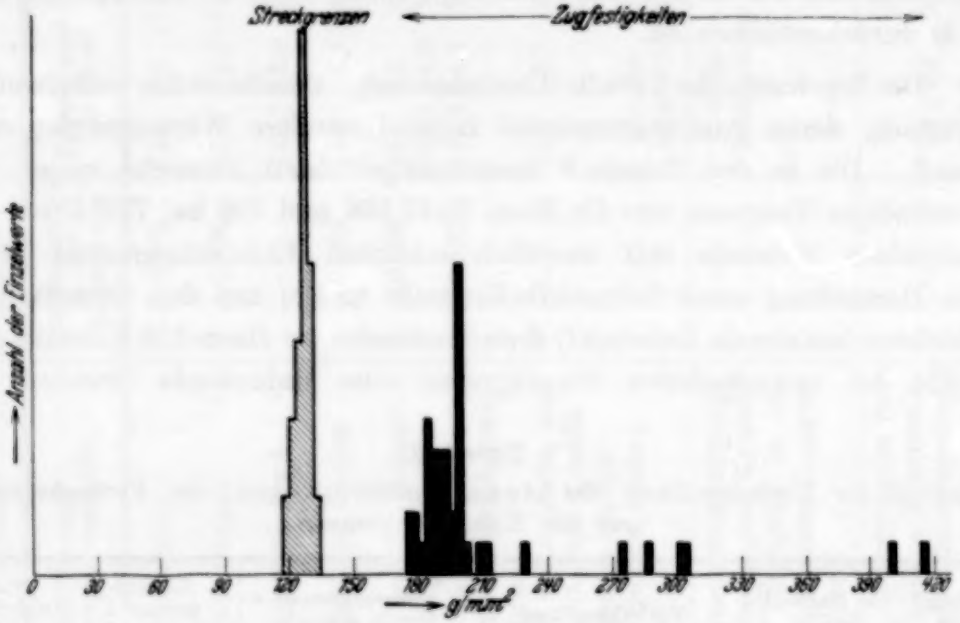


Fig. 6. Statistik der Streckgrenzen und Zugfestigkeiten des Schmelzfluß-Kristallmaterials S 2.

§ 4. Zum Verformungsmechanismus zusatzfreier Schmelzflußkristalle. Bei der Betrachtung der Tabelle 2 fällt auf, daß die Streckgrenzen bei sämtlichen Kristallen sehr scharf definiert sind, die Zugfestigkeiten dagegen eine erhebliche Streuung besitzen. Von den Kristallen S 2 (De Haen 196) liegen insgesamt 44 Zerreißwerte und 18 Streckgrenzenbeobachtungen vor, so daß eine eingehendere statistische Bearbeitung möglich ist. Fig. 6 zeigt die sehr *scharfe Streckgrenze*, umgerechnet auf gleiche Beobachtungsanzahl, gefolgt von einem ausgesprochenen *Häufigkeitsspektrum der Zerreißwerte.* Die gleichen Verhältnisse finden sich bei allen übrigen Kristallen, sofern genügend zahlreiche Beobachtungen vorliegen. Die ausgeprägtesten Maxima sowie die Höchstwerte der Zugfestigkeiten sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Man sieht, daß auch der natürliche Kristall Nr. 2 I

[1]) F. Blank, a. a. O.

die Gruppenbildung der Zerreißwerte zeigt; sie ist an natürlichen Steinsalzkristallen anderer Herkunft, sowie bei Kaliumhalogenid-Schmelzflußkristallen gleichfalls gefunden und an letzteren bereits eingehender untersucht worden[1]). Günstigstenfalls reicht die Schärfe der Zerreißgrenzenmaxima an jene der Streckgrenze heran.

Tabelle 4.

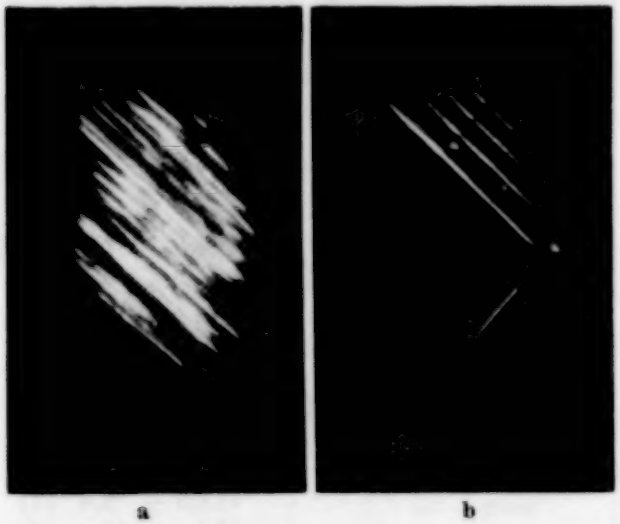
Häufigkeitsmaxima der Zerreißgrenzen von Schmelzflußkristallen aus reinsten NaCl-*Präparaten.*

Kristall Nr.	NaCl-Präparat von	Streckgrenze s in g/mm²	Häufigkeitsmaxima der Zereißgrenzen in g/mm²
S 1	De Haen Nr. 186	149 ± 3 (11) [148 ± 2,7 (25)][1])	215 ± 2,5 (7) 226 ± 2,2 (6) 298 ± 22 (5) [215 ± 2,9 (13) 225 ± 2,3 (14) 236 ± 2,5 (9) 303 ± 7 (7) 335 ± 3 (3) 408 (1)][2])
S 2	De Haen Nr. 196	128 ± 2,2 (14)	179 ± 2,6 (5) 189 ± 3,5 (17) 199,5 ± 1,3 (13) 291 ± 14 (4) ~ 408 (2)
S 3	De Haen Sonderanfertigung	140,5 ± 2,9 (9)	240 ± 4 (7) ? 278 ± 16,5 (7) 313,5 ± 2,8 (4) 358 ± 15 (6)
S 4	Kahlbaum	143 ± 2,4 (14)	209 ± 5,5 (16) 229 ± 2 (3) 484 (1)
S 5	Merck	135,5 ± 1,9 (9)	244,5 ± 7 (10) 276 ± 5 (4) ~ 301 (3)
S 6	Rhône-Poulenc	143,5 ± 1,8 (6)	236,5 ± 9,8 (5) 265 ± 5,6 (10) ~ 325 (3)
S 7	Rhône-Poulenc Sonderanfertigung	123 ± 3,7 (8)	191 ± 6,7 (6) 230 ± 11 (6) ~ 287 (2)
2 I	Natürlicher Kristall aus Wieliczka	94 ± 3,2 (6)	146 ± 8 (5) 173 ± 6 (5) ~ 208 (2)

[1]) W. Schütze, erscheint in der ZS. f. Phys. 1932.

[2]) Die eingeklammerten Werte ergeben sich durch Mitberücksichtigung aller Kristalle mit dem mechanisch unwirksamen Zusatz von $MgCl_2$ und MgO.

Die Schärfe der Streckgrenze kennzeichnet sie als eine — noch von den Versuchsbedingungen abhängige — *eigentliche* Material*konstante* des Kristalls. Demgegenüber ist für die Zerreißgrenze nur eine — ebenfalls noch von den Versuchsbedingungen abhängige — *statistische Verteilungsfunktion* angebbar. Die in die Tabellen 2 und 3 aufgenommenen mittleren Zerreißwerte sehen bewußt ab von den höheren, nur schwach besetzten Gruppen, wodurch die mittlere Streuung der weitaus überwiegenden sonstigen Einzelwerte innerhalb erträglicher Grenzen verbleibt. Im Falle weniger Versuchswerte erhält man praktisch nur solche aus dem Bereich der nahe beieinander liegenden Häufigkeitsmaxima, so daß die für Kristalle mit Fremdzusatz berechneten mittleren Zerreißwerte gerade mit jenen der Tabelle 2 für die zusatzfreien Kristalle ver-



a b

Fig. 7. Spannungsbilder gerissener Steinsalz-Würfelspaltstäbchen zwischen gekreuzten Nicols, Blickrichtung senkrecht zu dem seitlichen Würfelflächenpaar ohne Translationsstreifung (6fache Vergrößerung). a) Natürlicher Kristall Nr. 2 II. b) Reinster Schmelzflußkristall (S 2).

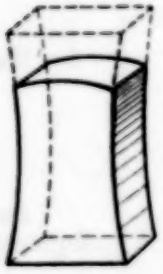


Fig. 8. Translationsstreifung und Einschnürung bei Na Cl-Schmelzflußkristallen.

gleichbar sind. Offenbar beziehen sich auch die Ergebnisse aller früheren an Salzkristallen angestellten Festigkeitsversuche auf derartig entstandene Mittelwerte.

Wegen der Einheitlichkeit der Streckgrenze muß die *Existenz diskreter Häufigkeitsmaxima der Zerreißwerte* als *Eigentümlichkeit des Verformungs- und Verfestigungsmechanismus der Kristalle* betrachtet werden. Die Prüfung der Reißstücke zwischen gekreuzten Nicols bei Durchsicht senkrecht zu einer seitlichen Würfelebene ergab in der Tat qualitative Verschiedenheiten zwischen den Stäbchen mit stark verschiedener Festigkeit. Bei den niedrigen Häufigkeitsgruppen überwiegen allgemein Kristalle mit „einschariger" Dodekaedergleitung (Fig. 7a), bei den mittleren und hohen tritt zweischarige,

„gekreuzte" Gleitung auf (Fig. 7b), die bei den Höchstwerten oftmals zu deutlicher Ausbildung von *Einschnürungen* (Fig. 8) fortschreitet. In allen Fällen von zweischariger Gleitung ist übrigens das eine System deutlich bevorzugt. Die vier zur Zugrichtung geometrisch gleichberechtigten Translationssysteme treten niemals einander durchkreuzend auf; bei sehr festen Kristallen jedoch konnten alle vier Systeme paarweise getrennt, wenigstens in verschiedenen Teilen des Stäbchens beobachtet werden. Die Fig. 7a u. b zeigen deutlich, daß die Translationsspuren im Kristallinnern durchaus *nicht exakt parallel zueinander und zu den Rhombendodekaederebenen verlaufen*, so daß die Gleitung sicherlich keinen geometrisch streng geordneten Vorgang darstellt, wie auch schon aus der *räumlich* ungleichmäßigen Verteilung der Gleitspuren zu entnehmen ist.

Um den Einfluß des zeitlichen Charakters der Ausbildung der Gleitebenen kennenzulernen, wurden einige Versuche mit verschiedenen Belastungsgeschwindigkeiten angestellt (Tabelle 5). Die erhaltenen Einzelwerte

Tabelle 5.

Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die mittlere Zerreißgrenze der NaCl-*Schmelzflußkristalle* S 2 (De Haen-NaCl Nr. 196).

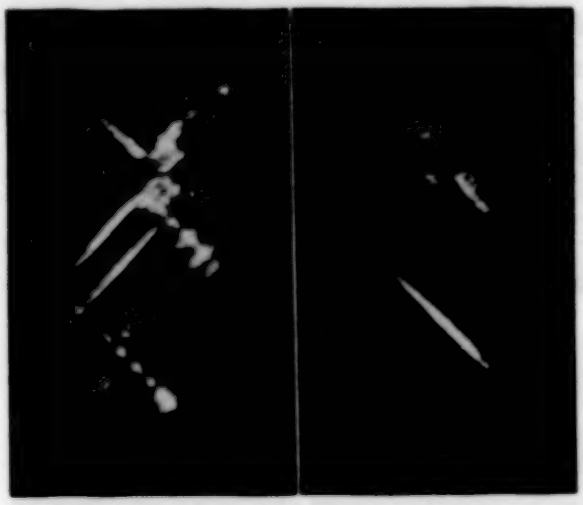
Belastungsgeschwindigkeit g/mm² sec	Mittlere Zerreißgrenze g/mm²
1	211 ± 20 (6)
12	192 ± 8 (36)
40	191 ± 6 (7)

lassen vermuten, daß bei sehr langsamer Belastungssteigerung zwar die gleichen Häufigkeitsmaxima wie in Fig. 6 entstehen, daß aber die höheren Werte deutlich bevorzugt werden. Dementsprechend steigt die mittlere Zerreißgrenze an, gleichzeitig nimmt aber die mittlere Streuung zu.

III. Kristalle mit einfachem Schmelzzusatz.

§ 5. Allgemeines über die Kohäsionseigenschaften von Kristallen mit Fremdzusatz. Für die Versuche mit Fremdzusätzen wurde, wo nicht anders bemerkt, stets De Haen-NaCl Nr. 186 verwendet, welches auch das von Edner benutzte Ausgangsmaterial war. Wie schon Edner gefunden hat, bleibt der Translationsmechanismus bei den Kristallen mit Fremdzusatz im allgemeinen unverändert. Die Prüfung der Zerreißstäbchen zwischen gekreuzten Nicols ergab jedoch gegenüber den Fig. 7a u. b mit zunehmendem Fremdzusatz verwaschenere Gleitschichten (Fig. 9a und b). Auch hier wurde in keinem Falle vierfache Dodekaedergleitung beobachtet, sondern nur ein- und zweischarige, wobei die letztere häufiger auftrat als bei zusatzfreien

Kristallen und geringere Verschiedenheiten der beiden Translationssysteme erkennen ließ. Einschnürungen, wie sie bei Stäbchen reiner Kristalle mit höheren Zerreißwerten öfters gefunden wurden, traten bei Fremdzusatz für mittlere Zerreißfestigkeiten oberhalb 300 g/mm² nicht mehr auf. Bei höheren $SrCl_2$-Zusätzen nähert sich die Streckgrenze immer mehr der mittleren Zerreißfestigkeit (Fig. 16), wobei die Reißstücke zwischen gekreuzten Nicols schließlich mitunter nur mehr eine einzige gut ausgebildete Gleitschicht erkennen lassen (Fig. 9 b).



a b

Fig. 9. Spannungsbilder gerissener Steinsalz-Würfelspaltstäbchen zwischen gekreuzten Nicols. Blickrichtung senkrecht zu dem seitlichen Würfelflächenpaar ohne Translationsstreifung. 6fache Vergrößerung. a) Schmelzflußkristall S 1 mit 0,0087 Mol-% $SrCl_2$ + 0,015 Mol-% $MgCl_2$ Schmelzzusatz. b) Mit 0,0214 Mol-% $SrCl_2$ Schmelzzusatz.

Wie bei den reinen Kristallen ist die Lage der *Streckgrenze gut definiert*, während die Zerreißwerte wiederum ausgesprochene Gruppenbildung erkennen lassen. Die genauere Prüfung im Falle der NaCl-Kristalle mit $SrCl_2$-Zusatz ergab, daß im wesentlichen *für alle Zusatzmengen dieselben drei Gruppen von Zerreißwerten auftreten und im Festigkeits-Konzentrationsdiagramm auf nahezu parallelen Kurven gelegen sind.* Das Nichtauftreten sonstiger Zerreißwerte zeigt, daß die Gruppenbildung von der Beeinflussung der mechanischen Inhomogenität der Kristalle mindestens durch *diese* eingebauten Fremdmoleküle unabhängig ist. Wie bei den reinen Kristallen ergibt sich somit auch hier, daß die *Gruppenbildung der Zerreißwerte mit dem Verformungsmechanismus zusammenhängt* und dieser durch die Fremdatome keine grundsätzliche Abänderung erfährt.

Die von Edner beschriebene Ausbildung begrenzter „Spiegel" auf den Reißflächen von Kristallen mit Fremdzusatz wurde in der vorliegenden Arbeit bei hohen Fremdstoffgehalten regelmäßig festgestellt. Normal gerissene Kristalle zeigten stets Spiegel von quadratischer, genauer dreiblattförmiger Gestalt (Fig. 10), wobei der Spiegel immer von einer bestimmten Kante seinen Ausgang nimmt. Den Einfluß künstlich angebrachter Oberflächenritze parallel zu einer horizontalen Würfelkante auf Gestalt und

Größe der Spiegel zeigen die Fig. 11 a bis d. Im Falle 11 c tritt sehr frühzeitiges Reißen mit glatter Trennungsebene auf; Ritze, die nicht bis zu einer Kante reichen, scheinen keinerlei Einfluß auf Festigkeit und Spiegelbildung auszuüben (11 d). Die von Edner berichtete Beziehung zwischen Translationsstreifung und Spiegelbildung spricht dafür, daß starke Translationsstreifung ähnliche Wirkungen wie Oberflächenritze hervorrufen kann.

Fig. 10. „Normaler" Spiegel auf der Reißebene eines Schmelzflußkristalls mit hohem Fremdstoffgehalt (7fache Vergrößerung).

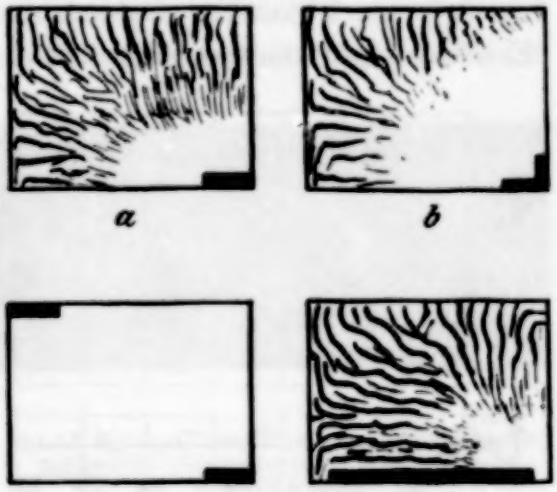


Fig. 11. Einfluß künstlich angebrachter Oberflächenritze auf die Spiegelbildung (schematisch).

§ 6. Einbau von Sulfat und Nitrat. Um den Einfluß komplexer Anionen auf die Festigkeitseigenschaften des NaCl kennenzulernen, wurden Zusätze von Na_2SO_4 und $NaNO_3$ untersucht; in beiden Fällen liegen nach der Literatur nichtmischbare Systeme mit einem Eutektikum vor[1]). De Haen-NaCl Nr. 186 + 0,09 Mol-% und NaCl Nr. 196 + 0,018 Mol-% Na_2SO_4 ergaben in der Grundkristallschicht keinerlei Abweichung von den zusatzfreien Kristallen S 1 und S 2 (Tabelle 2). Die Grundkristallschicht des Zusatzkristalls mit dem größeren Sulfatzusatz war nach unten scharf abgegrenzt durch feine weiße Schlieren, die sich weiter unten zu einer kompakten Masse verdichteten und den Kristall völlig undurchsichtig, weiß und nicht spaltbar machten. Vermutlich sind die Grundkristallschichten sulfatfrei und das Sulfat erst in den tieferen Kristallschichten eutektisch ausgeschieden.

[1]) Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Bd. 1, S. 603, 1923.

Die für De Haen-NaCl Nr. 196 mit $NaNO_3$ erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 12 dargestellt. Der langsame Anstieg der Kohäsionsgrenzen bei unveränderter Ultramikronenzahl läßt mischkristallartigen Einbau vermuten. Ein ähnlicher Schluß wurde von Maslakowez auf Grund optischer Befunde gezogen, wobei sich allerdings Anhaltspunkte dafür ergaben, daß neben NO_3- auch NO_2-Ionen daran beteiligt sein dürften[1]). Für Bestrahlung mit Röntgenlicht findet Smakula an NO_3-haltigen De Haen-NaCl-Kristallen ein Maximum der Verfärbung bei 0,02 Mol-% Schmelzzusatz[2]); nach unseren Befunden zeigen die ultramikroskopischen und Kohäsionseigenschaften eines Kristalls mit 0,025 Mol-% $NaNO_3$-Schmelzzusatz keinerlei Besonderheit, so daß der Verfärbungsbefund hier nur die optisch-lichtelektrische Seite der Erscheinung betreffen dürfte.

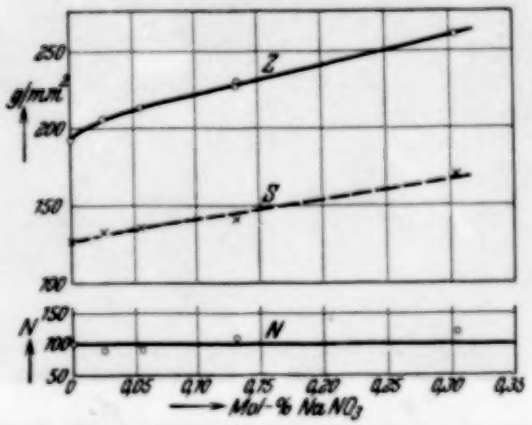


Fig. 12. Mittlere Zerreißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenanzahl N von NaCl-Schmelzkristallen mit eingebautem $NaNO_3$.

§ 7. Versuche mit $BeCl_2$. Dieses Salz schmilzt bei 400° C, verflüchtigt sich bei 500° C und bildet an der Luft erhitzt BeO. Mischungseigenschaften oder Doppelsalzbildung im System NaCl—$BeCl_2$ sind nicht bekannt. Zwei Versuche mit 0,076 bzw. 0,267 Mol-% $BeCl_2$-Zusatz ergaben Kristalle, deren Eigenschaften mit jenen von S 1 genau übereinstimmten. Ein Einbau dürfte demnach nicht stattfinden, auch nicht von BeO; einige gelbliche kugelförmige, wasserunlösliche Klümpchen im unteren Teil des einen Kristalls sowie im klaren Schmelzrückstand mögen BeO darstellen.

§ 8. Einbau von $MgCl_2$ *bzw.* MgO. Das $MgCl_2$ wurde als reinstes kristallines $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ von De Haen dem NaCl Nr. 186 beigefügt. Während der beim Anheizen stattfindenden Entwässerung wird mindestens ein Teil des Chlorids hydrolytisch in MgO übergeführt[3]), das nachher als grauer wasserunlöslicher Rückstand in der erstarrten Restschmelze gefunden wird. $MgCl_2$ bildet mit NaCl ein etwa bei 430° C schmelzendes Eutektikum,

[1]) I. Maslakowez, ZS. f. Phys. **51**, 696, 1928.
[2]) A. Smakula, Göttinger Nachr. math.-naturw. Kl. 1929, S. 110, Abb. 2.
[3]) O. Menge, ZS. f. anorg. Chem. **72**, 162, 1911, Fig. 3, S. 178.

ferner zwei Doppelverbindungen, dagegen ist makroskopisch keinerlei Mischkristallbildung beobachtet[1]).

Die mit $MgCl_2$-Zusatz erhaltenen Ergebnisse sind in der Fig. 13 wiedergegeben. Die Kohäsionseigenschaften der Kristalle stimmen mit jenen des zusatzfreien Kristalls S 1 quantitativ überein, insbesondere auch hinsichtlich der Gruppenbildung der Zerreißwerte (Tabelle 4, § 4). Die Ultramikronenzahlen dagegen nehmen mit wachsender Zusatzmenge erheblich zu, obgleich die Kristalle im durchfallenden Lichte auch bei stärkster Vergrößerung völlig klar erscheinen; die neu hinzukommenden Teilchen unterscheiden sich in bezug auf Farbe und Größe der Beugungsscheibchen (Fig. 14) be-

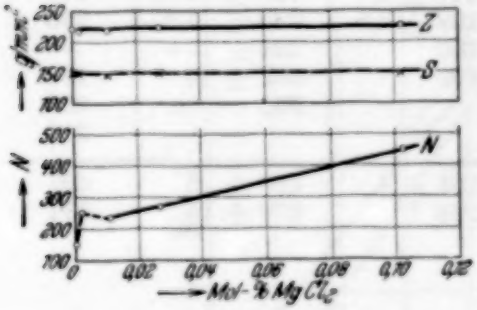


Fig. 13. Mittlere Zerreißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenanzahl N von NaCl-Schmelzflußkristallen mit eingebautem $MgCl_2$.

Fig. 14. $MgCl_2$-Ultramikronen im NaCl-Schmelzflußkristall (Spaltultramikroskop, 220fache Vergrößerung).

trächtlich von den schwächeren Ultramikronen des zusatzfreien Kristalls. Zweifellos wird also Mg in den Kristall eingebaut. Zur Klärung der Bedeutung des MgO für diesen Vorgang wurde auch ein Kristall mit 0,0296 Mol-% von De Haens garantiert schwefelsäurefreiem, pulvrigem MgO hergestellt. Die Kohäsionsgrenzen entsprachen wieder jenen des zusatzfreien Kristalls, die ultramikroskopische Teilchenbildung war von der gleichen Beschaffenheit wie bei den Kristallen mit $MgCl_2$-Zusatz, jedoch etwa doppelt so zahlreich. Danach scheint es, als könnten die Teilchen aus MgO bestehen. Die angestellten Temperversuche (Tabelle 6) beweisen jedenfalls, daß die Substanz der Ultramikronen mit dem NaCl dabei in Wechselwirkung tritt. Während bei reinen Kristallen (Tabelle 3) bis 600° C keine nennenswerte Veränderung der Kohäsionsgrenzen eintritt, findet hier bei der eutektischen Temperatur des Magnesium*chlorids* mit dem NaCl (430° C) *auch für den* MgO-*Kristall* eine sprunghafte Kohäsionszunahme statt. Daraus dürfte folgen, daß in den Kristallen mit $MgCl_2$-Zusatz $MgCl_2$ oder ein ähnlich gebautes Doppelsalz unmittelbar eingebaut sein könnte, jedenfalls aber im Kristallinnern bei

[1]) O. Menge, ZS. f. anorg. Chem. 72, 162, 1911, Fig. 3, S. 178.

Tabelle 6.

Einfluß des Temperns auf die Kohäsionsgrenzen und ultramikroskopischen Eigenschaften von* Na Cl-*Kristallen* (De Haen 186) *mit* $MgCl_2$- *und* Mg O-*Schmelzzusatz.

Zusatzmenge und Behandlung der Temperstäbchen	Getempert bei °C	Temperdauer in Std.	Streckgrenze S in g/mm²	Mittlere Zerreißgrenze Z in g/mm²	Ultramikronenzahl N
$MgCl_2$ 0,102 Mol-% im Ofen erkaltet	—	—	147 ± 2,6	224 ± 9,5	442
	350	6	151 ± 4,5	234 ± 15	368
	430	6	183 ± 1,5	277 ± 13	334
	600	6	175	271 ± 12	337
	780	6	—	278 ± 8,5	372
	780	40	—	—	412
$MgCl_2$ 0,0267 Mol-% sogleich auf Zimmertemperatur gebracht	—	—	147 ± 2,7	223 ± 9	270
	360	6	159 ± 4,5	240 ± 7,5	250
	450	6	180	284 ± 17	—
	600	6	190	332 ± 10	239
	770	6	—	352	238
	780	40	—	—	323
Mg O 0,0296 Mol-% sogleich auf Zimmertemperatur gebracht	—	—	153 ± 4	228 ± 8	492
	600	6	168	279 ± 15	371

hoher Temperatur in geringer Menge aus Mg O entstehen kann. Eine weitergehende Aufklärung dieser von dem Verhalten makroskopischer Mengen der beteiligten Stoffe sicherlich abweichenden Befunde wurde nicht angestrebt.

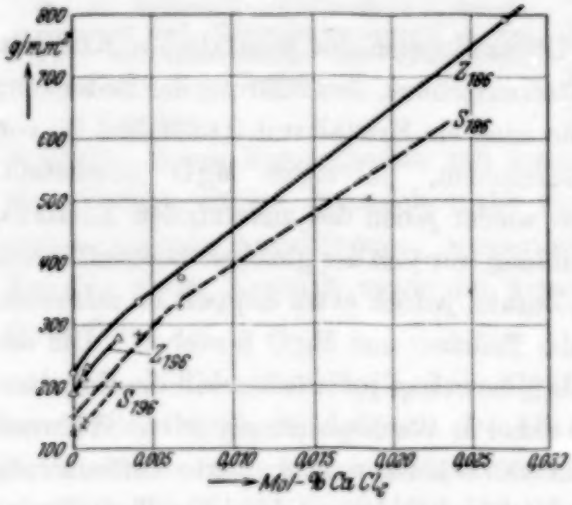


Fig. 15. Mittlere Zerreißfestigkeit Z und Streckgrenze S von Na Cl-Schmelzflußkristallen S 1 (De Haen 186) und S 2 (De Haen 196) mit eingebautem $CaCl_2$.

§ 9. Einbau von $CaCl_2$. Der Einfluß von $CaCl_2$ wurde bereits von Edner ausführlich untersucht. Wie aus Fig. 15 zu entnehmen ist, ordnen sich unsere Vergleichsmessungen mit De Haen-Na Cl 186 dem von Edner gefundenen Kurvenverlauf recht befriedigend ein. Für kleine Zusatzmengen wurden überdies Versuche mit De Haen-Na Cl 196 angestellt; die ihnen entsprechenden Kurvenstücke liegen parallel zu dem Kurvenverlauf für das weniger reine (§ 3) Präparat 186, so daß bei den hier vorliegenden Reinheitsgraden der Kurven-

verlauf durch die Reinheitsunterschiede der Ausgangspräparate nicht merklich beeinflußt zu werden scheint.

§ 10. Einbau von $SrCl_2$. Die Substanz wurde als $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ von De Haen dem NaCl 186 beigemischt, vorherige Entwässerung ergab keine Unterschiede. Nach Vortisch bildet $NaCl + SrCl_2$ ein System mit einem Eutektikum oberhalb 565° C, Mischkristallbildung wurde makroskopisch nicht aufgefunden[1]). Die Ergebnisse sind in Fig. 16 dargestellt; der Gesamt-

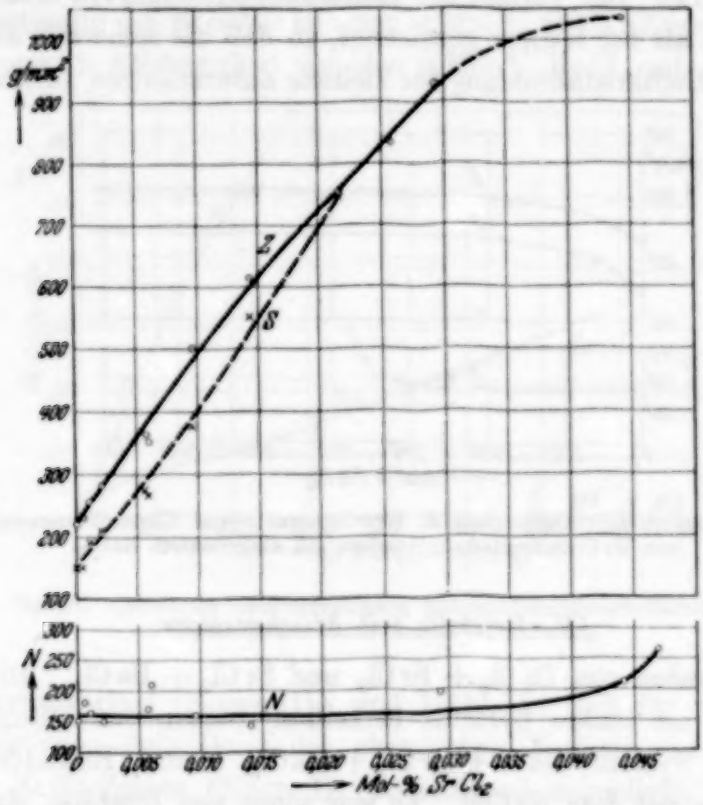


Fig. 16. Mittlere Zerreißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenanzahl N von NaCl-Schmelzflußkristallen mit eingebautem $SrCl_2$.

verlauf ist ähnlich wie jener für $CaCl_2$-Einbau. Oberhalb 0,015 Mol-% $SrCl_2$-Schmelzzusatz steigt die Ultramikronenzahl an, die Streckgrenzenkurve nähert sich jener der mittleren Zerreißfestigkeiten (vgl. Fig. 9b), deren Steigung darauf allmählich abnimmt. In diesem Konzentrationsbereich waren gutgeformte Einkristalle nur schwer zu erhalten, sie zeigten häufig Korngrenzen und waren schlecht spaltbar. Offenbar befindet man sich hier bereits im Entmischungsgebiet; in der Tat zeigte der Kristall mit 0,047 Mol-% Schmelzzusatz unter dem Mikroskop deutliche Ent-

[1]) E. Vortisch, Neues Jahrb. f. Min., Beilageband **38**, 185, 1914.

mischungserscheinungen. Sechsstündiges Tempern von Kristallstäbchen mit 0,00593 und 0,0142 Mol-% Schmelzzusatz bei 600 und 780° C bestätigte die für unreine natürliche Kristalle bekannten Kohäsionsänderungen: Abnahme der Kohäsionsgrenzen für 600° C und steile Zunahme der Zerreißgrenze für 780° C.

§ 11. Einbau von $BaCl_2$. Die Ednerschen Ergebnisse für $BaCl_2$-Zusatz konnten durch drei Stichproben bestätigt und vervollständigt werden (Fig. 17). Der Verlauf der Kohäsionsgrenzenkurven erscheint jetzt etwas flacher als bei Edner gezeichnet, so daß die seinerzeit als möglich bezeichnete Mischkristallbildung für kleinste Zusatzmengen unsicherer wird.

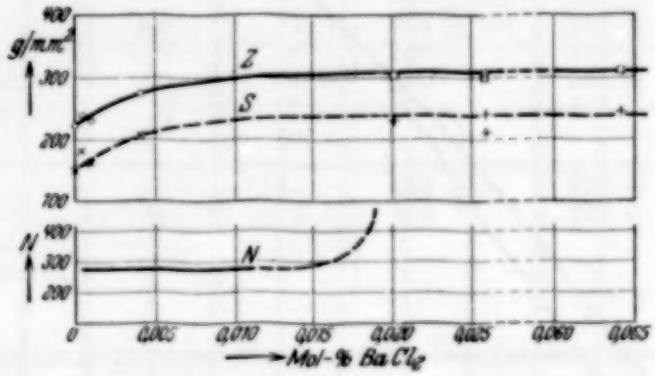


Fig. 17. Mittlere Zerreißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenanzahl N von NaCl-Schmelzflußkristallen mit eingebautem $BaCl_2$.

IV. Kristalle mit Mischzusätzen.

§ 12. Einbau von $CaCl_2 + SrCl_2$ *und* $SrCl_2 + BaCl_2$. Diese Stoffpaare bilden als binäre Systeme lückenlose Reihen von Mischkristallen, das ternäre System $NaCl + SrCl_2 + BaCl_2$ besitzt Eutektika solcher Mischkristalle mit dem NaCl[1]). Es war somit von Interesse, den Einfluß des gleichzeitigen Einbaues dieser Salze auf die Kohäsionsgrenzen des NaCl kennenzulernen. Es wurden zunächst zwei Kristalle mit 0,0064 bzw. 0,0180 Mol-% $CaCl_2$ und jeweils ebensoviel $SrCl_2$ untersucht. Ihre mittleren Zerreißfestigkeiten (551 ± 25 bzw. 940 ± 50 g/mm²) entsprechen dem Mittel der Zerreißfestigkeiten von Kristallen mit der doppelten einheitlichen Zusatzmenge der einen bzw. anderen Komponente allein (507/575 bzw. $\sim$ 870/1000 g/mm²). Es ist demnach anzunehmen, daß die Moleküle $CaCl_2$ und $SrCl_2$ bei den hier in Frage kommenden Mengen mischkristallartig eingebaut sind, jedenfalls aber unabhängig voneinander zur Wirkung gelangen.

[1]) E. Vortisch, a. a. O.

Für die Mischzusätze von $SrCl_2 + BaCl_2$ wurden insgesamt zwölf verschiedene Kombinationen geprüft. Eine gesetzmäßige Ordnung der Versuchsergebnisse hat sich nur in der folgenden Weise als möglich erwiesen (Fig. 18), wobei unter „chemischer Reißverfestigung" die Differenz der mittleren Zerreißfestigkeit eines Kristalls mit einem oder mehreren Fremdzusätzen gegen die mittlere Zerreißfestigkeit des zusatzfreien Kristalls verstanden wird. Subtrahiert man von der chemischen Reißverfestigung eines Kristalls mit m Mol-% $SrCl_2$ und n Mol-% $BaCl_2$ die chemische Reißverfestigung des Kristalls mit nur m Mol-% $SrCl_2$ (Kurve I) und trägt die Differenz in Abhängigkeit von den n Mol-% $BaCl_2$ auf, so erhält man

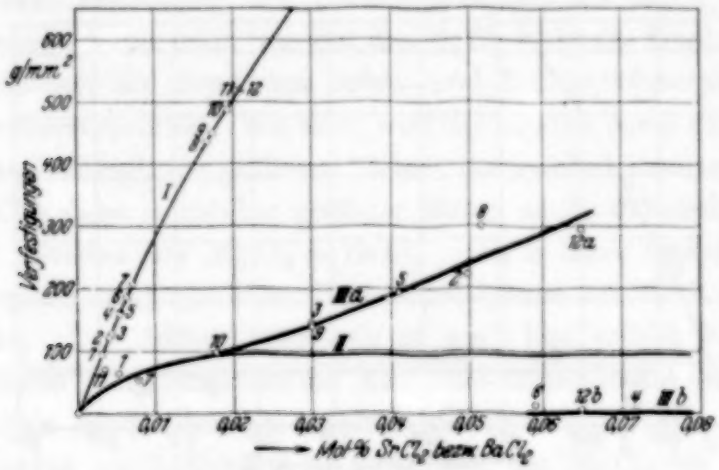


Fig. 18. Chemische Reißverfestigung von NaCl-Schmelzflußkristallen durch Mischzusätze von $SrCl_2 + BaCl_2$.

einen Kurvenverlauf (Kurve III a und III b), der sich für geringe $BaCl_2$-Konzentrationen dem Gang der chemischen Verfestigung für Kristalle mit nur $BaCl_2$-Zusatz (Kurve II) befriedigend anschließt. Bis zu den $BaCl_2$-Konzentrationen, bei denen die maximale chemische Reißverfestigung der $BaCl_2$-Kristalle erreicht wird, verhalten sich demnach (Fig. 16) *die chemischen Reißverfestigungen der Mischzusatzkristalle additiv.* Die Ultramikronenzahlen der Mischzusatzkristalle zeigen das gleiche Verhalten wie jene der $BaCl_2$-Kristalle (Fig. 17) und bestehen offenbar aus $BaCl_2$[1]). Nachdem die chemische Verfestigung der Mischzusatzkristalle oberhalb 0,02 Mol-% $BaCl_2$ gegenüber jener der $BaCl_2$-Zusatzkristalle eine weitere Zunahme erfährt, muß die Anwesenheit der $SrCl_2$-Moleküle den Steinsalzkristall befähigen, mehr molekulardisperses $BaCl_2$ in sich aufzunehmen als bei alleinigem $BaCl_2$-Zusatz, wobei vermutlich immer noch eine selbst-

[1]) Vgl. die von A. Edner, a. a. O. mitgeteilten ultramikroskopischen Aufnahmen.

ständige Wirkung der beiden Arten von eingelagerten Fremdmolekülen im Kristall vorliegt. Von etwa 0,06 Mol-% $BaCl_2$ aufwärts wird dieser Zustand jedoch instabil, in den hier äußerst stark getrübten Mischzusatzkristallen tritt überhaupt keine $BaCl_2$-Wirkung mehr auf; das $BaCl_2$ dürfte hier nur mehr in Gestalt von Ultramikronen im Kristall enthalten sein, was erfahrungsgemäß auch schon bei Pt (A. Edner) und $MgCl_2$ bzw. MgO (§ 8) ohne eine nennenswerte festigkeitsbeeinflussende Wirkung blieb.

§ 13. Einbau von $SrCl_2 + MgCl_2$. Die beiden Salze sind makroskopisch nicht mischbar, das ternäre System mit NaCl ist noch nicht untersucht. In Fig. 19 sind die chemischen Reißverfestigungen der untersuchten

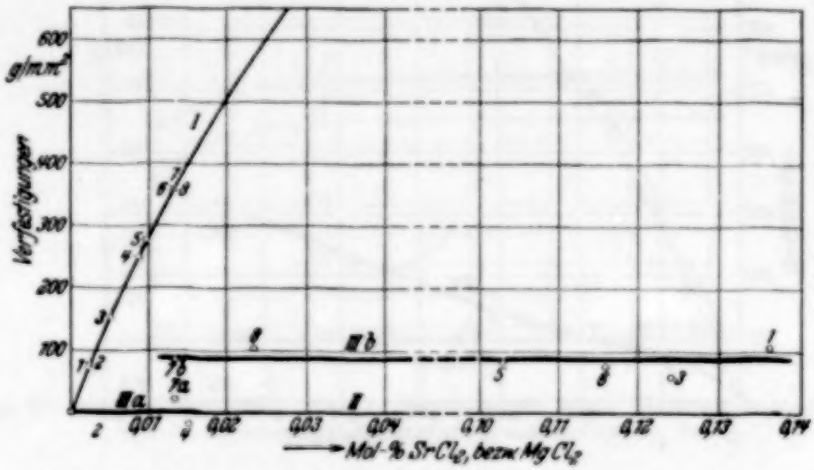


Fig. 19. Chemische Reißverfestigung von NaCl-Schmelzflußkristallen durch Mischzusätze von $SrCl_2 + MgCl_2$.

Mischzusatzkristalle ähnlich dargestellt wie in der vorigen Abbildung für $SrCl_2 + BaCl_2$-Zusätze. Für $MgCl_2$-Mengen bis zu etwa 0,015 Mol-% erhält man (Kurve IIIa) — auch hinsichtlich der Gruppenbildung der Zerreißwerte (§ 5) — die gleichen chemischen Reißverfestigungen wie für die entsprechenden $SrCl_2$-Zusätze allein (Kurve I); wie in den Kristallen mit nur $MgCl_2$-Zusatz (Kurve II) kommt dem $MgCl_2$ hier keinerlei festigkeitsbeeinflussende Wirkung zu, was auch für die nicht eingezeichnete *Streckgrenze* zutrifft. Oberhalb dieser Grenze jedoch sind die Streckgrenzen und mittleren Zerreißfestigkeiten gegenüber jenen der $SrCl_2$-Zusatzkristalle um je einen konstanten, vom $MgCl_2$-Gehalt unabhängigen Betrag erhöht (Kurve IIIb). Als besonderer Beleg seien drei Mischzusatzkristalle mit 0,0135 Mol-% $SrCl_2$ und 0,0133, 0,0235 und 0,116 Mol-% $MgCl_2$ angeführt; ihr Hauptmaximum der Zerreißwerte ergab sich zu 648 ± 15, 645 ± 10 und 639 ± 10 g/mm², gegenüber 565 g/mm² bei 0,0135 Mol-% $SrCl_2$ ohne $MgCl_2$. Die Ultramikronen aller dieser Mischzusatzkristalle verhalten sich

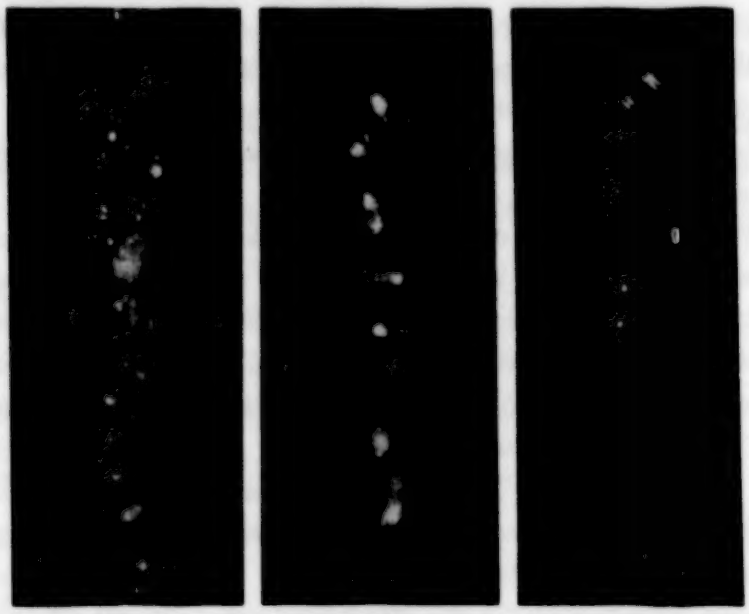
nach Zahl und Aussehen wie jene der Kristalle mit $MgCl_2$-Zusatz allein (Fig. 13, § 8).

Zwei Vergleichsversuche, bei welchen das $MgCl_2$ durch MgO ersetzt wurde, ergaben Zerreißwerte, die für 0,0217 Mol-% MgO noch auf dem Kurvenabschnitt IIIa, für 0,0667 Mol-% MgO auf IIIb zu liegen kämen. Der MgO-Zusatz kann somit auch hier (vgl. § 8) zu gleichen Wirkungen wie das $MgCl_2$ führen. Die Ergebnisse mit $SrCl_2 + MgCl_2$-Mischzusätzen können als Bestätigung für die in § 8 vertretene Auffassung angesehen werden, daß $MgCl_2$ in NaCl eingebaut und daselbst allenfalls auch aus MgO gebildet werden kann.

Bei Berücksichtigung der Wirkungslosigkeit des $MgCl_2$ auf die Kohäsionsgrenzen kann man, wie bei den $SrCl_2 + BaCl_2$-Mischzusätzen von einer *Additivität der chemischen Schub- und Reißverfestigungen bei kleinen Konzentrationen* sprechen. Wie dort, wird der Kristall durch das eingelagerte $SrCl_2$ dazu befähigt, bei größerem Gehalt der zweiten Komponente ($BaCl_2$ bzw. $MgCl_2$) diese in fühlbar größerer Menge amikroskopisch einzubauen.

§ 14. Einbau von $MgCl_2 + BaCl_2$. Auch diese beiden Stoffe sind makroskopisch nicht mischbar, das ternäre System mit NaCl ist noch nicht untersucht. Das Additivitätsgesetz ist auch hier erfüllt, in dem Sinne, daß sämtliche Kohäsionsdaten der Mischzusatzkristalle mit den dem $BaCl_2$-Gehalt allein entsprechenden zusammenfallen (Fig. 17); der $BaCl_2$-Gehalt wurde hierbei bis 0,0642 Mol-% verändert, das $MgCl_2$ bis 0,115 Mol-%. Die in den Kristallen mit einfachem $MgCl_2$- bzw. $BaCl_2$-Zusatz gefundenen Ultramikronen treten, deutlich voneinander unterscheidbar, auch im Mischzusatzkristall auf; $MgCl_2$ und $BaCl_2$ scheinen demnach in den Kristall ultramikroskopisch getrennt eingebaut zu sein. Hiernach sollte die Lage des eutektischen Punktes von NaCl—$MgCl_2$ (430° C) an dem Einfluß der Wärmevergangenheit auch auf die Eigenschaften dieser Mischzusatzkristalle erkennbar sein. Die angestellten Temperversuche zeigten, daß das Additivitätsgesetz für die Kohäsionsgrenzen noch nach sechsstündigem Glühen bei 600° C exakt erfüllt ist; für die Wirkung des $MgCl_2$ konnten hierbei tatsächlich die Ergebnisse der Tabelle 6 zugrundegelegt werden, für den $BaCl_2$-Gehalt die Daten für ungetemperte Kristalle mit $BaCl_2$-Zusatz (Fig. 17), nachdem reine Kristalle bis 600° C keine nennenswerten Tempereffekte zeigen (Tabelle 3) und die eutektische Temperatur von NaCl—$BaCl_2$ bei 654° C gelegen ist. Die bei diesen Versuchen bemerkte Verkleinerung bzw. Abnahme der Anzahl der $BaCl_2$-Ultramikronen ist demnach jedenfalls mit keiner fühlbaren Kohäsionsbeeinflussung verknüpft. Tempern bei 780° C ergab die bekannte stärkere Kohäsionszunahme in Schmelzpunktnähe.

Das Verhalten der $MgCl_2$- und $BaCl_2$-Ultramikronen nach sechsstündigem Tempern bei 780° C zeigen die in Fig. 20 wiedergegebenen Tyndallkegel. Der von den feinen $BaCl_2$-Ultramikronen herrührende Kegel des ungetemperten Kristalls (Fig. 20a) wird mit zunehmendem



a b c

Fig. 20. Tyndallkegel eines NaCl-Schmelzflußkristalls mit 0,0642 Mol-% $BaCl_2$ + 0,0722 Mol-% $MgCl_2$ (220fache Vergrößerung). a) Kristall ungetempert. b) Nach 6stündigem Tempern bei 780° C. c) Kristall mit 0,0258 Mol-% $BaCl_2$ + 0,0835 Mol-% $MgCl_2$ nach 6stündigem Tempern bei 780° C.

Tempern immer schwächer (Fig. 20b), ohne daß zunächst eine Veränderung der vom $MgCl_2$ herrührenden Teilchen erkennbar wird; erst nach dem völligen Verschwinden der $BaCl_2$-Teilchen (Fig. 20c) tritt auch eine Verkleinerung der $MgCl_2$-Teilchen ein.

V. Zusammenfassung.

§ 15. Diskussion der Ergebnisse. Durch die vorliegende Arbeit ist der Einbau sämtlicher Erdalkalichloride in Steinsalz-Schmelzflußkristalle systematisch untersucht. Die allgemeinen Ergebnisse sind, zum Teil unter Neuberechnung schon bei Edner gemachter Angaben, in der Tabelle 7 zusammengestellt. Die wirklich eingebauten Fremdstoffmengen sind mit höchstens 50%, meist aber weniger, der angegebenen Schmelzzusätze anzunehmen. Nachdem die Konzentration der im zusatzfreien Kristall enthaltenen Fremdmoleküle etwa $5 \cdot 10^{-5}$ beträgt[1]), gehen die voraus-

[1]) Vgl. A. Edner, a. a. O., § 9, S. 646.

Tabelle 7.
Einbau von Erdalkalichloriden in Na Cl-*Schmelzflußkristalle.*

Salz	Molvolumen im festen Zustande, bezogen auf Na Cl	Eigenschaften des binären Systems mit Na Cl	Art des Einbaues in bei Zimmertemperatur mechanisch vollkommene Na Cl-Schmelzflußkristalle	Schmelzzusatz in Mol		Maximalwerte der Kohäsionsgrenzen in Vielfachen der Kohäsionsgrenzen des zusatzfreien Na Cl-Kristalls	
				bei Beginn merklicher mechanischer Beeinflussung	beim Maximum molekulardisperser Beeinflussung	*s*	*z*
$MgCl_2$	1,55	Eutektikum mit Doppelsalz, eut. Temp. 430° C	überwiegend kolloidal	~ 0	0	1	1
$CaCl_2$	1,87	Hochtemperatur-Mischkristalle? Entmischung bei Zimmertemperatur	amikroskopisch, vermutlich molekulardispers	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$\sim 27 \cdot 10^{-5}$	4,2	3,6
$SrCl_2$	1,93	Eutektikum bei 565° C	amikroskopisch, vermutlich molekulardispers	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$\sim 30 \cdot 10^{-5}$	5,0	4,3
$BaCl_2$	2,00	Eutektikum bei 654° C	überwiegend kolloidal	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$\sim 10 \cdot 10^{-5}$	1,6	1,4

sichtlich molekulardispers aufgenommenen Mengen in allen Fällen *nicht* über diese Größenordnung hinaus. Unter diesen Umständen dürfte eine normale, isodimorphe Aufnahme, d. h. *echte* Mischkristallbildung der Erdalkalichloride mit dem Steinsalz, als fraglich zu gelten haben. Bei $CaCl_2$ sind allerdings Na Cl-reiche Hochtemperatur-Mischkristalle vermutet worden[1]), zugleich aber in Zimmertemperatur Entmischungserscheinungen festgestellt. Bei Na Cl—$SrCl_2$ könnte möglicherweise ein ähnliches Verhalten vorliegen. Nachdem in dieser Arbeit nur Kristalle untersucht wurden, die nach Abkühlung auf Zimmertemperatur mechanisch und mikroskopisch einwandfrei geblieben waren, kann eine Mischungsgrenze für *normale* Mischkristallbildung in Zimmertemperatur nur so tief liegen, daß eine sichere Unterscheidung von anormaler, etwa durch adsorptive Anlagerung während des Kristallwachstums zustandekommender Mischbarkeit nicht möglich ist. Aus der Tabelle 7 ist zu entnehmen, daß eine überwiegend

[1]) O. Menge, ZS. f. anorg. Chem. **72**, 162, 1911, vgl. S. 200—203

ultramikroskopische Einlagerung ohne wesentliche Störung des Einkristallbaues bei jenen Zusatzstoffen ($MgCl_2$, $BaCl_2$) stattfindet, deren Molvolumina (für Zimmertemperatur) mit dem des NaCl weitgehend kommensurabel sind. Es wäre demnach denkbar, daß die Fähigkeit zu ultramikroskopischer Koagulation im Anschluß an die eutektische Kristallisation durch bestimmte Volumenverhältnisse begünstigt wird. Jedenfalls *ist das Maximum der festigkeitsbeeinflussenden Wirkung mit dem Nichtauftreten ultramikroskopischer Koagulation eindeutig verknüpft.* Wenn die vermutlich zunächst einzeln eingebauten Fremdmoleküle keine Möglichkeit zu gegenseitiger Vereinigung besitzen (Fehlen eutektischer Schmelzen?), andererseits in die Gittermaschen des NaCl-Kristalls nicht hineinpassen, dann werden sie durch örtliche Keilwirkung *ebensoviele Orientierungsstörungen im Kristall hervorbringen als ihrer Anzahl entspricht* und somit tatsächlich ungleich stärkere Beeinflussungen der Kristalleigenschaften herbeiführen als gleiche Mengen koagulierter Fremdstoffe.

Aus den Erfahrungen mit Mischzusätzen (§ 12 bis 14) ergibt sich, daß ein nicht koagulierender Zusatz ($SrCl_2$) befähigt sein kann, oberhalb einer gewissen Menge eines koagulierbaren Zusatzes teilweise zu einem Einbau auch von der Art eines nichtkoagulierenden Stoffes Anlaß zu geben. Unterhalb dieser Grenzmenge *verhalten sich die chemischen Schub- und Reißverfestigungen zweier gleichzeitiger Zusätze* durchweg *additiv*, was für eine räumlich selbständige Einlagerung der Zusatzstoffe spricht. Welche von den genannten beiden Möglichkeiten für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Einzelzusätze in bezug auf die Beimengungen des zusatzfreien Kristallmaterials verwirklicht sind, bleibt unsicher, wenn auch alle bekannten Tatsachen für eine Geltung des Additivitätsgesetzes sprechen.

Eine grundsätzliche Beeinflussung des Verformungs- und Verfestigungsmechanismus der Kristalle durch die eingebauten Fremdstoffe besteht nicht. Wie auch bei den zusatzfreien Kristallen ist der durch die Streckgrenze gekennzeichnete *Beginn deutlicher Plastizität stets scharf definiert*, so daß dadurch eine *eigentliche* Kristallkonstante bestimmt wird. Im Gegensatz hierzu besitzt die *Zerreißgrenze* der reinen und Zusatzkristalle ein *wohldefiniertes Spektrum diskreter Häufigkeitsmaxima*, dem gewisse, im polarisierten Lichte erkennbare Stadien des Verformungsvorganges zugeordnet werden können. Die Häufigkeitsgruppen der Zerreißwerte sind weitgehend unabhängig von der Natur des eingebauten Zusatzstoffes, durch Steigerung der Zusatzmengen wird nur eine Verschiebung zu größeren Zahlenwerten bewirkt.

Das Häufigkeitsspektrum der Zerreißwerte erscheint damit zunächst auf eine Eigenschaft der zusatzfreien Kristalle zurückgeführt (De Haen, Nr. 186 und 196). Es entsteht daraus die Notwendigkeit, in Zukunft eine eingehende statistische Untersuchung der Kohäsionsgrenzen von Kristallen aus „reinsten" NaCl-Präparaten vorzunehmen. Die an solchen Präparaten bisher erhaltenen Ergebnisse zeigen untereinander noch deutliche Unterschiede; die Reinheitsgrade dieser Stoffe sind noch in keinem einzigen Falle weitgehend genug, daß von zahlenmäßig bestimmten strukturempfindlichen Eigenschaften „reinster" Kristalle schlechthin gesprochen werden könnte.

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. A. Smekal angeregt, dem ich für ihre Förderung zu großem Dank verpflichtet bin. Die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft hat die Untersuchung durch Mittel und Leihgabe von Apparaten unterstützt, wofür auch hier unser Dank ausgesprochen wird.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, Februar 1932.

Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. III.

Von **R. de L. Kronig** in Groningen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Februar 1932.)

Der schon in Teil I skizzierte Gedankengang zur Deutung der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden molekularer Gase wird weiter ausgearbeitet.

Einleitung. In Teil I und II dieser Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß das Problem der Feinstruktur, wie sie die kontinuierlichen Absorptionsbanden im Röntgengebiet an der kurzwelligen Seite der Hauptkanten häufig aufweisen, durch die Anwendung wellenmechanischer Begriffe in ein gänzlich neues Licht gerückt wird. Da die dort entwickelten Vorstellungen die Grundlage der vorliegenden Betrachtungen bilden, seien sie hier nochmals kurz zusammengefaßt.

Für die einatomigen Gase und Dämpfe nimmt der Absorptionskoeffizient für Röntgenstrahlen an der kurzwelligen Seite einer Hauptkante mit wachsender Frequenz monoton ab. Die kleinen, sich über einen Bereich von wenigen Volt erstreckenden Unregelmäßigkeiten in unmittelbarer Nachbarschaft der Hauptkanten, wie man sie in einigen Fällen findet, sind nach Kossel[2]) der Tatsache zuzuschreiben, daß das betreffende Elektron, anstatt vollständig aus dem Atom entfernt zu werden, auf eine der unbesetzten optischen Bahnen gebracht werden kann. Die ausgebreitete Struktur in den Röntgenabsorptionsbanden der meisten festen Stoffe, die machmal über ein Gebiet von einigen hundert Volt von den Hauptkanten ab beobachtet wird, findet dagegen ihre Ursache in der regelmäßigen Anordnung vieler Atome, wie sie im Kristallgitter vorliegt. Am Ende des Ionisationsprozesses, der die Absorption des Röntgenquants begleitet, bewegt sich nämlich das herausgeworfene Elektron durch das periodische Kraftfeld des Gitters. Für eine bestimmte Bewegungsrichtung besteht sein Energiespektrum dann abwechselnd aus erlaubten und verbotenen Bereichen endlicher Breite, was zur Folge hat, daß der Absorptionskoeffizient für gewisse Intervalle der Strahlungsfrequenz endlich, für die dazwischenliegenden Null ist. Da sich jedoch die Elektronen nach dem Absorptionsprozeß in allen möglichen Richtungen durch den Kristall bewegen, und die Lage der erlaubten und verbotenen Energiebereiche noch von der Richtung

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **70**, 317, 1931; **75**, 191, 1932.
[2]) W. Kossel, ebenda **1**, 119, 1920.

abhängt, bleiben schließlich im Absorptionskoeffizienten nur Schwankungen übrig. Auf diese Weise gelang es, die bei Kristallen beobachteten Erscheinungen in befriedigender Weise zu deuten.

Wie in Teil I erwähnt, hat man aber auch bei einigen molekularen Gasen[1]) ausgebreitete Feinstrukturen wahrgenommen. Dort wurde darauf hingewiesen, daß dies ganz begreiflich ist, da ja das aus wenigen Atomen bestehende Molekül sozusagen die Zwischenstufe zwischen dem Einzelatom und dem unendlich großen Molekül des Kristallgitters bildet. Noch deutlicher wird dies, wenn wir uns vor Augen halten, daß das Auftreten der erlaubten und verbotenen Energiezonen des Elektrons im Kristallgitter nichts anderes als eine Interferenzerscheinung zwischen den von den Gitteratomen ausgehenden Streuwellen ist, was sich in Teil II in der Braggschen Reflexionsbedingung äußerte. Indem wir die analoge Interferenzerscheinung beim Molekül verfolgen, wo sie natürlich weniger frappant zum Vorschein kommt, können wir auch hier die Theorie quantitativ formulieren. Dies soll im folgenden an Hand eines Beispiels geschehen, nämlich für die K-Absorption eines neutralen Atoms A, das zusammen mit einem anderen neutralen Atom B ein zweiatomiges Molekül gebildet hat.

§ 1. Präzisierung des Problems. Betrachten wir zunächst die K-Absorption des isolierten Atoms A, so entsteht diese dadurch, daß Strahlung einer Frequenz ν größer als die der K-Kante ein K-Elektron aus dem Atom mit endlicher Geschwindigkeit herauswirft. Die Berechnung des Absorptionskoeffizienten $k(W)$ als Funktion der Energie W des herausgeworfenen Elektrons kann man sich ausgeführt denken, indem man die Wechselwirkung des K-Elektrons mit den übrigen Elektronen im Atom A durch eine geeignete zentralsymmetrische Abschirmung des Coulombschen Kernfeldes ersetzt, wie man sie z. B. nach Thomas und Fermi oder nach Hartree erhält. Man kann ihn auch aus dem Experiment entnehmen, wenn es möglich ist, mit dem Element A in Form eines einatomigen Gases zu arbeiten, und findet dann stets, wie schon oben erwähnt, daß k mit zunehmendem W monoton abnimmt.

Wir fragen nach der Funktion $K(W)$, die an Stelle von $k(W)$ den Absorptionskoeffizienten darstellt, wenn sich das Atom B im Abstand ϱ vom Atom A (zwischen den Kernen gemessen) befindet. Das aus dem Atom A herausgeworfene K-Elektron kann nun in den Wirkungsbereich des Atoms B kommen. Wir wollen auch die Wechselwirkung des K-Elektrons von A mit den Elektronen von B durch eine geeignete Abschirmung von dessen

[1]) J. D. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931.

Kernfeld ersetzen, und zwar wiederum durch eine zentralsymmetrische, indem wir die gegenseitige Deformation der äußersten Elektronenhüllen in den Atomen A und B vernachlässigen. Da wir $k(W)$ als bekannt voraussetzen, kommt es uns nur darauf an, das Verhältnis

$$\varkappa(W) = \frac{K(W)}{k(W)}$$

zu bestimmen.

Der experimentell gemessene Absorptionskoeffizient bezieht sich auf polarisierte oder unpolarisierte Röntgenstrahlung einer bestimmten Fortpflanzungsrichtung. Hat das absorbierende Elementarsystem keine ausgezeichnete Achse, so gilt ohne weiteres, daß jener Absorptionskoeffizient derselbe ist, wie derjenige, welchen man mit unpolarisierter, über alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilter Strahlung findet. Auch für absorbierende Elementarsysteme, die nicht kugelsymmetrisch sind, bleibt dies Resultat gültig, wenn bei gleichzeitiger Betrachtung vieler Systeme oder bei Beobachtung eines Systems während einer längeren Zeitspanne alle Orientierungen im Raume gleich wahrscheinlich sind. Diese Voraussetzung trifft aber bei molekularen Gasen in der Tat stets zu.

Die Übergangswahrscheinlichkeit eines Einelektronensystems von einem stationären Zustand j nach einem höher gelegenen stationären Zustand j' unter Absorption von unpolarisierter, über alle Richtungen gleichmäßig verteilter Strahlung ist proportional dem Ausdruck

$$|x(j,j')|^2 + |y(j,j')|^2 + |z(j,j')|^2, \tag{1}$$

wo

$$x(j,j') = \int \psi_j^* x \, \psi_{j'} \, dx\, dy\, dz \tag{2}$$

das Matrixelement der x-Koordinate des Elektrons, $y(j,j')$ und $z(j,j')$ die Matrixelemente von y und z sind, die zu den Zuständen j und j' gehören. ψ_j und $\psi_{j'}$ sind die normierten Wellenfunktionen dieser Zustände, der Stern bedeutet die zu ψ_j konjugiert komplexe Funktion. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Wellenlänge der Strahlung groß ist verglichen mit den linearen Abmessungen des Gebietes, in welchem der Integrand von (2) noch erheblich von Null verschieden ist. Die Aufgabe, die wir uns gestellt haben, reduziert sich jetzt darauf, die Werte von (1) beim isolierten Atom und beim Molekül miteinander zu vergleichen. Dazu ist es zunächst notwendig, sich über die Natur der Eigenfunktionen klar zu werden.

§ 2. Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten. Vor der Absorption befindet sich das Elektron in der K-Schale des Atoms A und wird durch

dieselbe Wellenfunktion $\psi_0(x, y, z)$ charakterisiert[1]), gleichgültig ob das Atom A isoliert oder an das Atom B gebunden ist, da wir ja in der Nähe des Kerns von A den Einfluß von B gänzlich vernachlässigen dürfen. ψ_0 ist dabei eine in bezug auf den Kern von A kugelsymmetrische Funktion der Ortskoordinaten des Elektrons, wenn wir vom Elektronenspin absehen. Wir bemerken gleich, daß die oben erwähnte Bedingung betreffend die Wellenlänge der Strahlung hinreichend erfüllt ist, wenn wir uns auf die Absorption in der Nähe der K-Kante beschränken. Denn selbst für die schwersten Elemente ist die Wellenlänge, die der K-Kante entspricht, noch etwa zehnmal so groß wie der Durchmesser der K-Bahn nach der alten Bohrschen Theorie, der uns ja zugleich die linearen Abmessungen des Gebietes angibt, wo ψ_0 merklich von Null verschieden ist.

Der Endzustand der Absorption bei gegebener Energie W ist richtungsentartet. Im Falle des isolierten Atoms mit dem abgeschirmten Coulombschen Felde separiert man gewöhnlich die Wellengleichung des Elektrons in Polarkoordinaten. Ihre Lösungen im kontinuierlichen Bereich des Energiespektrums haben dann die Form

$$\psi_{W\,l\,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{W\,l}(r)\, P_l^m(\cos\vartheta) \begin{Bmatrix} \sin m\varphi, & l = 0, 1, \ldots \\ \cos m\varphi, & m = -l, -l+1, \ldots l \end{Bmatrix}, \quad (3)$$

wo die P die Kugelfunktionen, die R dagegen Funktionen sind, die noch von der Art der Abschirmung abhängen. Zu einem bestimmten Energiewert W gehört also ein unendliches System von Lösungen, entsprechend den verschiedenen Werten von l und m. Statt dieses Systems kann man bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten jedes andere System von Eigenfunktionen gebrauchen, wenn nur für ihre Orthogonalität gesorgt ist. Für unser Problem erweist es sich als zweckmäßig, diejenigen Lösungen zu benutzen, welche im Unendlichen in ebene de Broglie sche Wellen übergehen, wobei dann noch die Wellennormale alle möglichen Richtungen im Raume haben kann, während die Wellenzahl α durch

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\,\mu\,W}}{h}$$

gegeben ist (μ = Elektronenmasse). Im Gegensatz zu den Lösungen von der Form (3), die wesentlich auf der Zentralsymmetrie des abgeschirmten Kernfeldes beim isolierten Atom beruhen, existieren derartige Lösungen sowohl beim isolierten Atom als beim Molekül, indem sie nichts anderes als die Streuung einer aus dem Unendlichen kommenden Elektronenwelle

[1]) Wir kennzeichnen hier und im folgenden den K-Zustand durch den Index Null.

durch diese Systeme darstellen. Sie sind deshalb besonders geeignet zu einem Vergleich der Übergangswahrscheinlichkeiten in den beiden Systemen.

Wir betrachten nun in Fig. 1a und b nebeneinander das isolierte Atom A und das Atom A in Gesellschaft des Atoms B, das im Abstand ϱ von ihm angebracht ist. Der Punkt, in dem der Kern von A liegt, soll als Koordinatenanfangspunkt dienen. Wir nehmen ferner in beiden Figuren eine der eben genannten Lösungen als oberen Zustand, deren Wellennormale im Unendlichen mit der Richtung BA (X'-Achse) einen Winkel ϑ bildet, und wählen die Gerade durch A parallel dieser Normale als X-Achse, während die Y-Achse in der durch die X- und X'-Achse definierten Ebene liegen soll. Wir wollen die Matrixelemente von x, y, z, die dem Übergang zwischen dem K-Zustand des Atoms A und dem hier betrachteten oberen Zustand entsprechen, für das isolierte Atom einfach x_1, y_1, z_1, für das Molekül x_2, y_2, z_2 nennen.

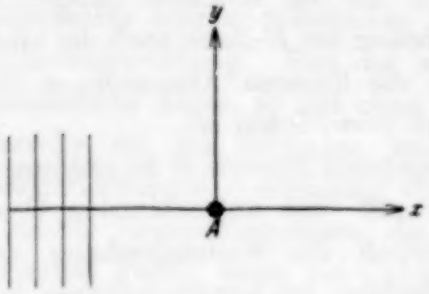


Fig. 1a.

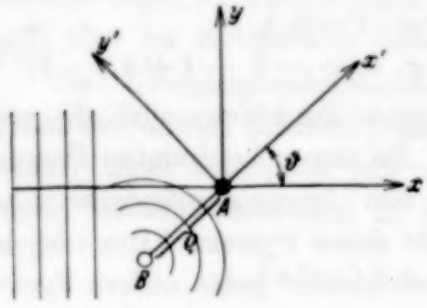


Fig. 1b.

Im Falle des isolierten Atoms A hat die Wellenfunktion des oberen Zustandes für $x = \pm\infty$ die Form

$$N e^{2\pi i a x}, \tag{4}$$

wo N ein Normierungsfaktor ist. Diese ebene Welle wird aber durch das Atom A modifiziert, so daß in der Nähe des Ursprungs die exakte Lösung, die $\psi_1(x, y, z)$ heißen möge, von ihr abweicht. Es gilt dann nach Gleichung (2)

$$x_1 = \int \psi_0^*(x, y, z) \cdot x \cdot \psi_1(x, y, z)\, dx\, dy\, dz, \tag{5}$$

während

$$y_1 = z_1 = 0 \tag{6}$$

sind, da sowohl ψ_2 als auch ψ_1 Rotationssymmetrie um die X-Achse hat.

Auch im Falle des Moleküls hat die Wellenfunktion des oberen Zustandes, die wir mit $\psi_2(x, y, z)$ bezeichnen, für $x = \pm\infty$ die Form (4) mit demselben Normierungsfaktor N. Zur Berechnung von x_2, y_2, z_2 benötigen wir ihren Verlauf in der Nähe des Kernes A. Diesen kann man angenähert folgendermaßen erhalten. Denkt man sich zuerst nur das Atom B als anwesend, so erleidet die aus dem Unendlichen kommende ebene Welle an ihm eine

Streuung. In einigem Abstand von B kann die Wellenfunktion nach der Bornschen Stoßtheorie[1]) als Summe der einfallenden ebenen Welle und einer kugelförmigen Streuwelle in der Form

$$N\left[e^{2\pi i a x} + \frac{C(\chi)}{r} e^{2\pi i a (r - \varrho \cos \vartheta)}\right] \tag{7}$$

dargestellt werden. r ist dabei der Abstand vom Atomkern B, $C(\chi)$ das Streuvermögen. Dasselbe kann eine komplexe Größe sein und noch vom Streuwinkel χ abhängen, so daß im allgemeinen Falle sowohl der Betrag der Amplitude als auch die Phase der Streuwelle richtungsabhängig ist. Der Faktor $e^{-2\pi i a \varrho \cos \vartheta}$ rührt daher, daß die x-Koordinate des Atomkerns B nicht den Wert Null, sondern den Wert $-\varrho \cos \vartheta$ hat. Wenn wir uns auf den kleinen Bereich in der Nähe des Koordinatenanfangspunktes beschränken, in dem die Funktion ψ_0 nicht verschwindet, können wir die Streuwelle auch als ebene Welle konstanter Amplitude ansehen, die sich in der Richtung X' fortpflanzt; d. h. wir können statt des Ausdrucks (7) dort

$$N\left[e^{2\pi i a x} + \frac{C(\vartheta)}{\varrho} e^{2\pi i a \varrho (1 - \cos \vartheta)} \cdot e^{2\pi i a x'}\right] = N\left(e^{2\pi i a x} + q\, e^{2\pi i a x'}\right)$$

mit

$$q = \frac{C(\vartheta)}{\varrho} e^{2\pi i a \varrho (1 - \cos \vartheta)} \tag{8}$$

schreiben. Wir bringen jetzt auch das Atom A an. Während früher nur eine ebene Welle (4) in der X-Richtung dagegen anlief und durch dasselbe in die Funktion ψ_1 verändert wurde, läuft jetzt außerdem noch eine ebene Welle in der X'-Richtung gegen dies Atom. Sie wird ganz auf dieselbe Weise wie die erstere verändert und wir erhalten so als angenäherten Ausdruck für ψ_2 in der Nähe des Ursprungs

$$\psi_2(x, y, z) = \psi_1(x, y, z) + q\, \psi_1(x', y', z').$$

Das Matrixelement x_2 wird nun

$$x_2 = \int \psi_0^*(x, y, z) \cdot x \cdot \psi_2(x, y, z)\, dx\, dy\, dz$$

$$= \int \psi_0^*(x, y, z) \cdot x \cdot \psi_1(x, y, z)\, dx\, dy\, dz + q \int \psi_0^*(x, y, z) \cdot x\, \psi_1(x', y', z')\, dx\, dy\, dz.$$

Das erste Integral ist nach Gleichung (5) x_1. Im zweiten beachten wir, daß ψ_0 kugelsymmetrisch, d. h. daß

$$\psi_0(x, y, z) = \psi_0(x', y', z')$$

ist. Ferner gilt

$$x = x' \cos \vartheta - y' \sin \vartheta, \quad y = x' \sin \vartheta + y' \cos \vartheta, \quad z' = z.$$

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **37**, 863, 1926; **38**, 803, 1926; s. auch den zusammenfassenden Bericht von G. Wentzel, Phys. ZS. **29**, 321, 1928.

Hiermit bekommt man unter Berücksichtigung von Gleichung (6)

$$x_2 = (1 + q\cos\vartheta)\, x_1, \quad y_2 = q\sin\vartheta \cdot x_1, \quad z_2 = 0$$

und findet so

$$\frac{|x_2|^2 + |y_2|^2 + |z_2|^2}{|x_1|^2 + |y_1|^2 + |z_1|^2} = 1 + (q + q^*)\cos\vartheta + |q|^2. \tag{9}$$

Dies ist das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem K-Zustand des Atoms A nach dem betrachteten Zustand des kontinuierlichen Energiespektrums, wenn das Atom A isoliert und wenn es an das Atom B gebunden ist. Um das Verhältnis $\varkappa$ der Absorptionskoeffizienten zu bestimmen, ist der Ausdruck (9) noch über alle möglichen Orientierungen des Moleküls gegenüber der einfallenden Elektronenwelle zu mitteln, d. h. es wird

$$\varkappa = 1 + \tfrac{1}{2}\int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta\, [(q + q^*)\cos\vartheta + |q|^2]. \tag{10}$$

§ 3. Ergänzende Bemerkungen. In dem Ausdruck (10) für $\varkappa$ ist noch die durch Gleichung (8) gegebene Größe q zu bestimmen, die als unbekannten Faktor das Streuvermögen $C(\chi)$ enthält. Die Bornsche Stoßtheorie (l. c.) ergibt hierfür in erster Näherung

$$C(\chi) = -\frac{2\pi\mu}{h^2}\int d\xi\, d\eta\, d\zeta\, V(\xi, \eta, \zeta)\, e^{2\pi i a\,[\xi - (n,\sigma)]}, \tag{11}$$

wo V das abgeschirmte Potential des streuenden Atoms ist, n ein Einheitsvektor in der Streurichtung und σ ein Vektor mit den Komponenten ξ, η, ζ. Der Kern des streuenden Atoms ist dabei als Anfangspunkt der rechtwinkligen Koordinaten ξ, η, ζ genommen und die ξ-Achse in die Richtung der Primärwelle gelegt.

Wir wollen ferner die Punkte zusammenstellen, in welchen wir Annäherungen gemacht haben.

1. Die Wechselwirkung des K-Elektrons im Atom A, sowohl mit den übrigen Elektronen des Atoms A als auch mit den Elektronen des Atoms B wurde durch eine geeignete Abschirmung der Kernfelder ersetzt, wodurch wir ein Einelektronenproblem erhielten. Die Abschirmung wurde auch bei der Vereinigung der Atome A und B zum Molekül gleich der bei den isolierten Atomen vorhandenen zentralsymmetrischen Abschirmung angenommen, d. h. die Deformation der Ladungsverteilung vernachlässigt.

2. Die Beeinflussung der Wellenfunktion des oberen Zustandes im Absorptionsprozeß durch das Atom B wurde als einfache Streuung der

einfallenden Elektronenwelle angesetzt. Ein mehrfaches Hin- und Herstreuen zwischen den Atomen B und A wurde nicht berücksichtigt.

3. Bei dem Ansatz (7) für die Streuwelle wurden Glieder, die wie $1/r^2$ abnehmen, weggelassen, was nur in genügend großem Abstand vom Atom B genau richtig ist.

4. Die kugelförmige Streuwelle wurde in dem Bereich, wo ψ_0 von Null merklich verschieden ist, durch eine ebene Welle ersetzt.

5. Der Ausdruck (11) für das Streuvermögen ist nur die erste Näherung der Bornschen Stoßtheorie.

6. Schließlich ist bei einem Vergleich mit der Erfahrung zu bedenken, daß bei einem zweiatomigen Molekül der Kernabstand ϱ nicht konstant ist, sondern wegen der Temperaturbewegung der Kerne um einen Mittelwert oszilliert.

Die Anwendung der erhaltenen Resultate wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Petersen an Hand einiger Beispiele illustriert werden. Die Verallgemeinerung auf andere Absorptionskanten und auf mehratomige Moleküle kann ohne weiteres durchgeführt werden.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Über die Bewegungsgleichungen beschleunigter Ladungen.

Von **Guido Beck** in Leipzig.

(Eingegangen am 1. März 1932.)

Es wird gezeigt, daß sich aus der Abraham-Heavisideschen Theorie der Strahlungsdämpfung im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie allgemeine Folgerungen über die beschleunigte Bewegung einer Punktladung ergeben. Energie und Impuls einer Punktladung erweisen sich als abhängig vom Beschleunigungszustand. Es werden die Konsequenzen dieses Umstandes für einige Probleme diskutiert.

§ 1. Einleitung. Zweck dieser Untersuchung ist es, im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie den Einfluß der Strahlungsrückwirkung auf die Bewegung einer Punktladung zu studieren. Die allgemeine Lösung dieses Problems ist bekanntlich bereits vor vielen Jahren von Abraham und Heaviside gegeben worden[1]).

Es sei gestattet, an dieser Stelle kurz den allgemeinen Gedankengang und die Resultate der Abraham-Heavisideschen Theorie zu skizzieren. Auf Grund der Maxwellschen Elektrodynamik ist es möglich, die Energie- und Impulsausstrahlung zu berechnen, welche von einer ungleichförmig bewegten Punktladung ausgesandt werden. Nach Abraham gilt dann für diese Größen

$$\left.\begin{aligned} \Delta W &= -\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\int_{t_1}^{t_2} dt\left\{\frac{\dot{\mathfrak{v}}^2}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^2}+\frac{(\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}})^2}{c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^3}\right\},\\ \Delta \mathfrak{G} &= -\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^5}\int_{t_1}^{t_2} dt\,\mathfrak{v}\left\{\frac{\dot{\mathfrak{v}}^2}{\left(1-\frac{v^2}{c^5}\right)^2}+\frac{(\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}})^2}{c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^3}\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wobei ΔW die Energieausstrahlung, $\Delta \mathfrak{G}$ die ausgesandte Impulsmenge bezeichnet. Nach dem Energiesatz müssen nun offenbar die durch (1)

[1]) M. Abraham, Ann. d. Phys. **10**, 105, 1903; **14**, 236, 1904 (vgl. das Buch von Abraham); O. Heaviside, Nature **67**, 6, 1902.

gegebenen Beträge der Bewegungsenergie der Punktladung entzogen werden. Es wird nun weiter die Frage aufgeworfen, ob die Rückwirkung der ausgesandten Strahlung in der üblichen Form der Bewegungsgleichungen durch Einführung einer der Bewegung entgegengerichteten Bremskraft dargestellt werden kann. Dies erweist sich als möglich und führt zum Ansatz

$$\mathfrak{R}^s = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\left\{\frac{\ddot{\mathfrak{v}}}{1-\frac{v^2}{c^2}} + \frac{\mathfrak{v}(\mathfrak{v}\,\ddot{\mathfrak{v}})}{c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^2} + 3\,\frac{\dot{\mathfrak{v}}(\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}})}{c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^2} + 3\,\frac{\mathfrak{v}(\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}})^2}{c^4\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^3}\right\}. \quad (2)$$

Die Kraft (2) hat die Eigenschaft, daß sie innerhalb der Zeit, innerhalb welcher die Punktladung beschleunigt ist, gerade die Energie- und Impulsänderungen (1) hervorbringt. Dies gilt allerdings, wie Abraham bemerkt, nur solange man annimmt, daß sich unsere Punktladung zu Beginn und am Ende gleichförmig bewegt.

§ 2. Die invariante Form der Bewegungsgleichungen. Wir wollen nun mit Hilfe der vierdimensionalen Schreibweise die Gleichungen (2) in kovarianter Gestalt schreiben, um auf Grund der so gewonnenen formalen Vereinfachung die Diskussion dieser Gleichungen zu erleichtern. Die Koordinaten des Weltkontinuums seien $x_i = c \cdot t$, x_1, x_2, x_3; die Maßform ist dann gegeben durch

$$ds^2 = dx_0^2 - dx_1^2 - dx_2^2 - dx_3^2.$$

Mit Hilfe der Beziehung $\frac{dx_0}{ds} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ verifiziert man dann leicht

$$\frac{1}{c^4}\left\{\frac{\dot{\mathfrak{v}}^2}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^2} + \frac{(\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}})^2}{c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^3}\right\} = -\left\{\left(\frac{d^2x_0}{ds^2}\right)^2 - \left(\frac{d^2x_1}{ds^2}\right)^2 - \left(\frac{d^2x_2}{ds^2}\right)^2 - \left(\frac{d^2x_3}{ds^2}\right)^2\right\} = -\mathfrak{b}_i\mathfrak{b}^i \quad (3)$$

wobei $b^i = \frac{d^2x_i}{ds^2}$ die Viererbeschleunigung bezeichnet und über gleiche Indizes in üblicher Weise von 0 bis 3 zu summieren ist. Mit Hilfe von (3) können wir dann die Gleichungen (1) in der vereinfachten Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Delta W}{c} &= +\frac{2}{3}e^2\int_{t_1}^{t_2} dt\,\mathfrak{b}_i\mathfrak{b}^i, \\ \Delta\mathfrak{G} &= +\frac{2}{3}e^2\int_{t_1}^{t_2} dt\cdot\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{b}_i\mathfrak{b}^i \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

schreiben. Weiter verifizieren wir die Relation

$$\frac{d}{dt}\frac{d^2\mathfrak{r}}{ds^2} = \frac{1}{c^2}\left\{\frac{\dot{\mathfrak{v}}}{1-\frac{v^2}{c^2}} + \frac{\mathfrak{v}(\mathfrak{v}\,\ddot{\mathfrak{v}})}{c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^2} + 3\frac{\dot{\mathfrak{v}}(\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}})}{c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^2} + 3\frac{\mathfrak{v}(\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}})^2}{c^4\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^3}\right\} + \frac{\mathfrak{v}}{c^4}\left\{\frac{\dot{\mathfrak{v}}^2}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^2} + \frac{(\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}})^2}{c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^3}\right\}. \tag{5}$$

Hier ist unter $\mathfrak{r} = (x_1, x_2, x_3)$ der räumliche Bestandteil des Koordinatenvektors zu verstehen. Mit Hilfe von (3) und (5) ergibt sich dann für die Strahlungskraft (2)

$$\mathfrak{K}^s = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c}\left\{\frac{d}{dt}\frac{d^2\mathfrak{r}}{ds^2} + \mathfrak{v}\cdot \mathfrak{b}_k \cdot \mathfrak{b}^k\right\}. \tag{6}$$

(6) haben wir offenbar als den räumlichen Bestandteil einer Viererkraft K^{si} anzusehen, welche dargestellt wird durch

$$K^{si} = \frac{2}{3}e^2\left\{\frac{d^3x_i}{ds^3} + u^i\, b_k\, b^k\right\}; \qquad i = 0, 1, 2, 3, \tag{7}$$

$$u^i = \frac{dx_i}{ds}.$$

Den Ausdruck (7) haben wir nun in die Einsteinschen Bewegungsgleichungen einer Punktladung einzuführen.

Die Einsteinschen Bewegungsgleichungen sind vom Typus

$$mc^2\frac{d^2x_i}{ds^2} = K^i.$$

Nehmen wir etwa an, daß unsere Punktladung unter dem Einfluß eines äußeren elektromagnetischen Feldes F_{ik} stehe, so setzt sich K^i aus der äußeren Kraft $e\cdot u^k F_k^i$ und aus der durch (7) gegebenen Strahlungskraft zusammen und die Bewegungsgleichungen lauten

$$mc^2\frac{d^2x_i}{ds^2} - \frac{2}{3}e^2\frac{d^3x_i}{ds^3} = e\cdot u^k\left\{F_k^i + \frac{2}{3}e\,\delta_k^i\, b_l\, b^l\right\} \tag{8}$$

mit $\delta_k^i = 1$ für $i = k$ und $\delta_k^i = 0$ für $i \neq k$.

Für die weitere Diskussion ist es jedoch bequemer, die mit (8) äquivalenten Gleichungen

$$\frac{d}{dt}\left\{\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - \frac{2}{3}e^2\frac{d^2x_0}{ds^2}\right\} = e\,\mathfrak{v}\,\mathfrak{E} + \frac{2}{3}c\cdot e^2\, b_i\, b^i, \tag{9}$$

$$\frac{d}{dt}\left\{\frac{m\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - \frac{2}{3}\frac{e^2}{c}\frac{d^2\mathfrak{r}}{ds^2}\right\} = e\left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{H}]\right\} + \frac{2}{3}e^2\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{b}_i\,\mathfrak{b}^i \tag{10}$$

zu betrachten, in welchen die räumlichen und die zeitlichen Komponenten gesondert sind.

Die Gleichungen (8) bzw. (9) und (10) stellen bekanntlich nur formal vier Beziehungen zwischen der Eigenzeit und den Koordinaten dar. Da mit Hilfe der Maßform die Eigenzeit aus den Gleichungen eliminiert werden kann, sind nur die drei Gleichungen (10) als unabhängig anzusehen, die vierte Gleichung (9) hingegen muß eine Folge von (10) sein. Man überzeugt sich leicht, daß (9) tatsächlich eine Folge von (10) ist. Für das Folgende ist es aber wichtig festzustellen, daß die formal ebenfalls invarianten Gleichungen

$$m c^2 \frac{d^2 x_i}{d s^2} = e u^k \left\{ F_k^i + \frac{2}{3} e \cdot \delta_k^i \mathfrak{b}_l \mathfrak{b}^l \right\}, \tag{8'}$$

welche sich von (8) nur durch das Fehlen des Vierervektors $\frac{2}{3} e^2 \frac{d^2 x_i}{d s^2}$ unterscheiden, sinnlos sind, da sich die erste und die drei übrigen Gleichungen widersprechen.

§ 3. Die Erhaltungssätze. Wir vereinfachen die weitere Diskussion dadurch, daß wir annehmen, daß nur ein elektrostatisches äußeres Feld, $\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \varphi$, vorhanden sein soll und wir schreiben weiter

$$V = -e \cdot \varphi.$$

Die Bewegungsgleichungen (9) und (10) lauten dann

$$\frac{d}{dt} \left\{ \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - \frac{2}{3} e^2 \frac{d^2 x_0}{d s^2} - V \right\} = \frac{2}{3} c \cdot e^2 \mathfrak{b}_i \mathfrak{b}^i, \tag{11}$$

$$\frac{d}{dt} \left\{ \frac{m \mathfrak{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - \frac{2}{3} \frac{e^2}{c} \frac{d^2 \mathfrak{r}}{d s^2} \right\} - \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{2}{3} e^2 \frac{\mathfrak{v}}{c} \mathfrak{b}_i \mathfrak{b}^i. \tag{12}$$

Die Bedeutung der auf der linken Seite von (11) und (12) stehenden Ausdrücke kann nun leicht festgestellt werden. Integrieren wir nämlich (11) und (12) nach der Zeit zwischen zwei festen Grenzen, so stellen die rechten Seiten, wie ein Vergleich mit (4) zeigt, die Energie- bzw. Impulsänderung dar, welche das System durch die Ausstrahlung erleidet. Demnach stellt, bis auf eine eventuelle additive Konstante, die gleich Null gesetzt werde,

$$W = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - \frac{2}{3} e^2 \frac{d^2 x_0}{d s^2} - V \tag{13}$$

die Energie unseres Systems dar. Ebenso ergibt sich der mechanische Impuls aus

$$\mathfrak{G} = \frac{m\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - \frac{2}{3}\frac{e^2}{c}\frac{d^2\mathfrak{r}}{ds^2}. \tag{14}$$

(13) und (14) unterscheiden sich von den bisher gebräuchlichen Formeln um Terme, welche bis auf einen konstanten Faktor mit der Viererbeschleunigung b^i identisch sind. Wir bezeichnen

$$-\frac{2}{3}e^2 b^0 = -\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{\mathfrak{v}\dot{\mathfrak{v}}}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^2} \tag{15}$$

als *Beschleunigungsenergie*,

$$-\frac{2}{3}\frac{e^2}{c}\mathfrak{b} = -\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\left\{\frac{\dot{\mathfrak{v}}}{1-\frac{v^2}{c^2}} + \frac{\mathfrak{v}(\mathfrak{v}\dot{\mathfrak{v}})}{c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^2}\right\} \tag{16}$$

als Beschleunigungsimpuls. Die so auftretenden Korrektionsglieder in den Ausdrücken für Energie und Impuls sind natürlich unter normalen Bedingungen verschwindend klein. Wir werden weiter unten auf die Frage zurückkommen, für welche Probleme sie eine Rolle spielen.

Man hätte zunächst erwartet, daß an Stelle von (13) und (14) die bisherigen Beziehungen — ohne Beschleunigungsterme — aus der Abrahamschen Theorie resultieren würden. Wir haben aber bereits oben bemerkt, daß die Gleichungen (8′), welche zu derartigen Resultaten führen würden, inkompatibel sind. Die Beschleunigungsterme treten daher in den Bewegungsgleichungen und in den Erhaltungssätzen zwangsläufig auf. Eine andere Frage ist es, ob nur diese Zusatzterme auftreten oder ob noch andere, ähnlich gebaute Terme in den Gleichungen Platz finden können. In formaler Hinsicht besteht jedenfalls die Möglichkeit dafür, vom physikalischen Standpunkt aus ist aber im Augenblick kein zwingender Grund vorhanden, nach weiteren Korrekturgliedern zu suchen, solange wir darauf verzichten, an Stelle einer Punktladung eine spezielle räumliche Ladungsverteilung zu setzen.

Es ist bemerkenswert, daß die Bewegungsgleichungen (11) und (12) die Beschleunigungen linear und quadratisch enthalten. Selbst wenn man, im Falle kleiner Beschleunigungen, den Energie- und Impulsverlust der bewegten Punktladung näherungsweise vernachlässigt und demgemäß die quadratischen Glieder auf der rechten Seite von (12) streicht, gelangt man damit noch nicht zu den früheren mechanischen Gleichungen zurück.

Vielmehr tritt dann noch immer der Beschleunigungsimpuls in den Bewegungsgleichungen auf.

§ 4. Diskussion. Die oben gegebenen Entwicklungen sind eine zwangsläufige Folge der Maxwellschen Elektrodynamik und der Abrahamschen Annahme, daß sich die Strahlungsrückwirkung rein mechanisch, mit Hilfe der Bewegungsgleichungen darstellen lasse. Man kann der Ansicht sein, daß die Abrahamsche Annahme unzutreffend sei, daß die Strahlungsrückwirkung prinzipiell nicht durch mechanische Kräfte dargestellt werden könne. Es wäre vielleicht möglich, eine Beschreibungsweise zu finden, in welcher dann die bisherigen Energie- und Impulsansätze noch einen Schritt weiter ihre Gültigkeit behalten. Man erkennt jedoch, daß ein solcher Versuch etwas gewaltsam anmutet und keine adäquate Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse zu sein scheint. Ist man jedoch mit Abraham der Überzeugung, daß die mechanische Formulierung der Strahlungsreaktion eine sinnvolle Approximation darstellt, so muß man die oben gewonnenen Beziehungen als allgemeine mechanische Gesetzmäßigkeiten anerkennen.

Es ist naheliegend, unsere oben gewonnenen Resultate auf die beschleunigte Bewegung von Lichtquanten zu übertragen, wie sie eintritt, wenn ein Lichtstrahl ein starkes Gravitationsfeld passiert. Es ist freilich nicht möglich, aus unseren Gleichungen direkt einen Schluß auf die Gleichungen des Lichtquants zu ziehen, da man zu diesem Zweck gleichzeitig e und m gegen Null gehen lassen müßte, so daß der Grenzprozeß unbestimmt wird. Wohl aber kann man erkennen, daß nun kein zwingender Grund mehr besteht, daß ein Lichtquant gerade auf einer geodätischen Linie laufen muß, wie dies das Äquivalenzprinzip verlangt. Es ist vielmehr durchaus möglich, daß auch die Bewegungsgleichungen eines Lichtquants durch Zusatzterme von der Gestalt der oben gewonnenen zu ergänzen sind, oder mit anderen Worten, daß die elektrodynamischen Feldgleichungen im Gravitationsfel nicht die vom Äquivalenzprinzip geforderte Gestalt haben.

In prinzipieller Beziehung erkennt man, daß in einem hinreichend starken Gravitationsfeld etwa ein Elektron und ein Proton nicht mehr gleich schnell fallen, wenn man die Strahlungsreaktion mitberücksichtigt. Diese Überlegung zeigt, daß auch für das Äquivalenzprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie gewisse Grenzen gesetzt sind. Dies ist indessen nicht so sehr durch die Tatsache bedingt, daß die beschleunigten Teilchen Energie und Impuls ausstrahlen, als vielmehr durch den Umstand, daß das Auftreten einer Ladung nach den Abrahamschen Gleichungen auch bei Vernachlässigung der Ausstrahlung durch ihre eigentümliche, beschleunigungsabhängige Trägheitswirkung in neuartiger Weise mit dem Führungs-

feld verknüpft erscheint. Wir dürfen vielleicht hoffen, daß dieser Umstand, welcher darauf hinweist, daß dem Führungsfeld auch elektromagnetische Eigenschaften eigentümlich sind, mit der Einsteinschen Forderung nach einer Neuformulierung der allgemeinen Relativitätstheorie zusammenhängt.

§ 5. Quantenprobleme. Die bisherige Grundlage der Quantenmechanik ist der Energiesatz in der Gestalt

$$W = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - V.$$

Wir werden daher anzunehmen haben, daß die in (13) gegebene Modifikation des Energiesatzes sich auch bei der Behandlung von Quantenproblemen bemerkbar macht. Zunächst geben wir uns Rechenschaft von der Größenordnung der zu erwartenden Effekte. Man überzeugt sich leicht, daß die Beschleunigungsenergie (15) von der Größenordnung der kinetischen Energie wird, wenn die äußere Kraft von der Größenordnung

$$e\,\mathfrak{E} \sim \frac{m c^2}{a} \tag{17}$$

ist, wobei $a = \frac{2}{3}\frac{e^2}{m c^2} = 1{,}9 \cdot 10^{-13}$ cm den klassischen Elektronenradius bezeichnet. So starke Kräfte treten nur in der unmittelbaren Umgebung der Atomkerne auf. Setzen wir für einen Kern der Ladung Z $\mathfrak{E} = \frac{Ze}{r^2}$, so ergibt sich aus (17)

$$r \sim \sqrt{Z} \cdot a. \tag{18}$$

Dieses Resultat ist ein starkes Argument für die Ansicht, daß die Kernelektronen auch im Atomkern von Coulombschen Kräften festgehalten werden und daß die Atomkerne dadurch charakterisiert sind, daß in ihnen der Einfluß der Beschleunigungsenergie (15) dominiert. Ob es freilich genügen wird, den Energieausdruck (13) korrespondenzmäßig zu formulieren, um zu einer angenäherten Theorie des Atomkerns zu gelangen, ist noch ungewiß. Ein Blick auf (11) lehrt uns nämlich, daß in diesem Falle die klassische Ausstrahlung bereits so erheblich ist, daß ihre Vernachlässigung nicht mehr gerechtfertigt erscheint. Andererseits wurde in einer kürzlich gegebenen Diskussion gezeigt, daß in der Quantentheorie die Möglichkeit für ein etwas anderes Verhalten der Ausstrahlung enthalten ist[1]), so daß möglicherweise eine sehr grobe Beschreibung noch mit Hilfe der heute zur Verfügung stehenden Hilfsmittel erreicht werden kann.

[1]) G. Beck, ZS. f. Phys. **75**, 211, 1932. Im folgenden als l. c. zitiert.

Um von (13) und (14) aus zu einer Darstellung des Energiesatzes zu gelangen, welche den Vergleich mit den Wellengleichungen ermöglicht, verifizieren wir die folgende Beziehung

$$\frac{(W-V)^2}{c^2} - \mathfrak{G}^2 = m^2 c^2 + \frac{4}{9}\frac{e^4}{c^2} \mathfrak{b}_i \mathfrak{b}^i \,^1). \tag{19}$$

Diese Beziehung unterscheidet sich vom relativistischen Wellenoperator der Schrödinger-Gordonschen Theorie nur durch die Invariante $\frac{4}{9}\frac{e^4}{c^2}\mathfrak{b}_i \cdot \mathfrak{b}^i$. Wir sehen also, daß sich die Beschleunigungsterme (15) und (16) in (19) in der Art äußern, daß die Masse des Teilchens als variabel angesehen werden kann. Wir schreiben daher (19) formal als

$$\frac{(W-V)^2}{c^2} - \mathfrak{G}^2 - M^2 c^2 = 0 \tag{20}$$

mit

$$M^2 = m^2 + \frac{4}{9}\frac{e^4}{c^4} \mathfrak{b}_i \mathfrak{b}^i. \tag{21}$$

Die „Masse" M ist dann in (20) selbst als komplizierter Ausdruck aufzufassen, welcher durch (21) bestimmt wird. Die Lösungen von (20) lassen sich nicht ohne weiteres übersehen und es wird notwendig sein, mathematische Methoden zu finden, welche es gestatten, im Anschluß an Dirac von (20) zu den zugeordneten linearen Operatoren zu gelangen. Wie weit die Lösungen solcher Gleichungen schon geeignet sind, etwas über den Bau der Atomkerne auszusagen, kann erst die spezielle Durchführung entscheiden.

Im folgenden begnügen wir uns damit, (20) für den Grenzfall kleiner Beschleunigungen durch sukzessive Approximation zu lösen. Zu diesem Zweck drücken wir die Viererbeschleunigung näherungsweise durch die Feldstärken vermöge (8) bzw. (9) und (10) aus. Nehmen wir wieder an, daß nur ein elektrostatisches äußeres Feld wirksam sei, so wird in den oben verwendeten Symbolen

$$b^0 = \frac{\mathfrak{G}}{mc} \cdot \operatorname{grad} \frac{V}{mc^2}$$

$$\mathfrak{b} = \frac{W-V}{mc^2} \cdot \operatorname{grad} \frac{V}{mc^2}$$

und somit (21)

$$M^2 = m^2 + \frac{4}{9}\frac{e^4}{c^4}\left\{\left(\frac{\mathfrak{G}}{mc} \cdot \operatorname{grad} \frac{V}{mc^2}\right)^2 - \left(\frac{W-V}{mc^2} \cdot \operatorname{grad} \frac{V}{mc^2}\right)^2\right\}. \tag{22}$$

[1]) Es sei bemerkt, daß (19) nicht ohne weiteres selbst als Operator angewendet werden darf, da eine Rechtfertigung einer solchen Anwendung in Analogie zur Herleitung der Wellengleichung aus der Hamiltonschen Theorie einstweilen nicht möglich ist.

Nehmen wir weiter speziell an, daß die Bewegung eindimensional in der x-Richtung erfolge, so vereinfacht sich (22) zu

$$M^2 = m^2 - \left\{\frac{2}{3}\,\frac{e^2}{mc^4}\,\frac{\partial V}{\partial x}\right\}^2. \tag{23}$$

(23) zeigt, in welcher Weise die „Masse" unseres Teilchens in erster Approximation von den einwirkenden Kräften beeinflußt wird.

Für den so vereinfachten Fall (23) wollen wir nun versuchen, den Anschluß von (20) an die zugeordneten Diracschen Gleichungen zu gewinnen. Im betrachteten eindimensionalen Fall zerfallen die Diracschen Gleichungen bekanntlich in zwei unabhängige Paare, wie sie auch l. c. verwendet worden sind. Es gilt

$$\left.\begin{aligned} \frac{2\pi i}{h}\left(\frac{W-V}{c} - mc\right)\psi_\alpha + \frac{\partial \psi_\beta}{\partial x} = 0, \\ \frac{2\pi i}{h}\left(\frac{W-V}{c} + mc\right)\psi_\beta + \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Entsprechende Gleichungen verknüpfen ψ_β und ψ_γ.

Wir setzen nun

$$\left.\begin{aligned} \frac{2\pi i}{h}\left(\frac{W-V}{c} - mc\right)\psi_\alpha + \frac{\partial \psi_\beta}{\partial x} - \frac{2\pi i}{h}\cdot\frac{2}{3}\,\frac{e^2}{mc^4}\,\frac{\partial V}{\partial x}\,\psi_\beta = 0, \\ \frac{2\pi i}{h}\left(\frac{W-V}{c} + mc\right)\psi_\beta + \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x} + \frac{2\pi i}{h}\cdot\frac{2}{3}\,\frac{e^2}{mc^4}\,\frac{\partial V}{\partial x}\,\psi_\alpha = 0. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Eliminiert man in (25) ψ_β bzw. ψ_α jeweils mit Hilfe der anderen Gleichung, so gelangt man in bekannter Weise zu den Wellengleichungen zweiter Ordnung. Man überzeugt sich leicht, daß sie bis auf „Spinglieder" — welche allerdings in unserem Falle von entscheidender Bedeutung sind und nicht als kleine Störung angesehen werden können — mit (23) übereinstimmen. Ferner erkennt man, daß die Gleichungen (25) einige Ähnlichkeit mit den l. c. eingeführten Gleichungen zur Behandlung des relativistischen Oszillators aufweisen. Wir möchten annehmen, daß unsere Betrachtungen die dort offengelassene Frage nach der Interpretation der damals ad hoc eingeführten „Potentialfunktionen" beantworten und eine Andeutung geben, wie die Verallgemeinerung dieser Betrachtungen zu erfolgen hat.

§ 6. Über die Beziehungen der Quantenhypothese zur Relativitätstheorie. Es mag am Schluß unserer Untersuchung noch eine Bemerkung Platz finden, welche etwas aus dem speziellen Rahmen, den wir uns hier gesteckt haben, herausfällt, welche aber vielleicht, obwohl sie noch in mehreren Punkten einer Präzisierung bedarf, geeignet erscheint, die Zusammenhänge etwas besser erkennen zu lassen.

Wir betrachten zunächst die relativistischen Bewegungsgleichungen eines auf der x-Achse bewegten Massenpunktes in der bisherigen Gestalt

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial V(k)}{\partial x}\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}^3. \tag{26}$$

Die wirksamen Kräfte mögen den Massenpunkt in der Umgebung einer bestimmten Ruhelage festhalten, unterliegen aber sonst keiner Beschränkung. Trotzdem wollen wir, um ein konkretes Beispiel vor Augen zu haben, in erster Linie an einen harmonischen Oszillator denken. Unser Massenpunkt wird dann vermöge (26) irgendwelche Schwingungen ausführen. Diese Schwingungen werden sich von denen nach der klassischen Mechanik um gewisse Terme unterscheiden, welche durch die charakteristische relativistische Wurzel bestimmt sind. Der Einfluß der Relativität macht sich in der Weise geltend, daß zu den klassischen Schwingungen noch gewisse Oberschwingungen hinzutreten. Ein qualitatives Maß dafür, ob die n-te Oberschwingung durch die Relativitätskorrektur noch merklich erregt wird, gewinnen wir, wenn wir den Ausdruck $\left(\frac{v}{c}\right)^n$ betrachten. Ist diese Größe gegen 1 vernachlässigbar klein, so spielen die Oberschwingungen von der n-ten ab bereits keine merkliche Rolle mehr.

Nun führen wir die Quantenhypothese derart ein, daß wir diskrete Zustände fordern und annehmen, daß die Frequenzbedingung gilt. Aus dieser Annahme können wir nun direkt das Termbild unseres Systems berechnen, wenn wir annehmen, daß die Bewegung nahezu mit Lichtgeschwindigkeit erfolge, was für hinreichend hohe Quantenzahlen stets der Fall ist. Wie l. c. gezeigt wurde, gilt dann stets die ohne weiteres verständliche Beziehung

$$\lambda \simeq 2\pi x, \tag{27}$$

wobei x die maximale Elongation der Schwingung, λ die Wellenlänge der ausgesandten Grundschwingung bezeichnet. Nun ist die Elongation x, die zu einer gegebenen Energie W gehört, offenbar bestimmt durch

$$W = V(x), \tag{28}$$

andererseits gilt

$$\lambda = \frac{c}{\nu}.$$

Nun sei $W = W(j)$ als Funktion einer Quantenzahl j angesetzt. Dann gilt nach der Frequenzbedingung

$$\frac{dW}{dj} = h\cdot\nu = h\cdot\frac{c}{\lambda}$$

und unter Berücksichtigung von (27)

$$\frac{dW}{dj} = \frac{hc}{2\pi x}. \tag{29}$$

Vermöge (28) stellt (29) eine Differentialgleichung zwischen W und j dar, welche das Termbild $W(j)$ bestimmt.

Wir wählen nun speziell

$$V(+x) = A \cdot x^k, \quad V(-x) = V(+x)$$

und gewinnen aus (28) und (29) die Beziehung

$$\frac{dW}{dj} = \frac{\text{const}}{W^{1/k}},$$

deren Integration

$$W = \text{const}\, j^{\frac{k}{k+1}}$$

ergibt.

Korrespondenz zwischen der klassischen und der quantentheoretischen Beschreibungsweise ist nun offenbar nur möglich, wenn die Anzahl der Oberschwingungen in beiden Fällen dieselbe ist. (Man sieht, daß diese Bedingung notwendig, aber keineswegs hinreichend ist.) Um zu untersuchen, ob die genannte Bedingung erfüllt ist, setzen wir

$$W(j) = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

und bilden, da natürlich das quantentheoretische Modell höchstens j Oberschwingungen haben kann,

$$\left(\frac{v}{c}\right)^j = \left(1 - \frac{\text{const}}{j^{\frac{2k}{k+1}}}\right)^j. \tag{30}$$

Man sieht nun an (30), daß $\lim_{j \to \infty} \left(\frac{v}{c}\right)^j$ für $k < 1$ verschwindet, daß der Grenzwert für $k > 1$ gleich 1 wird und schließlich im Falle $k = 1$ unbestimmt wird und von den speziellen Modelleigenschaften abhängt.

Nach dem oben Gesagten folgt daraus: Wenn die rücktreibende Kraft, welche unser Teilchen festhält, mit der Elongation abnimmt, so ist Korrespondenz zu (26) möglich (Coulombfeld); wenn die rücktreibende Kraft mit der Elongation ansteigt, kann Korrespondenz nie erreicht werden.

Man erkennt unschwer, daß unser Resultat mit dem mehrfach diskutierten Kleinschen Paradoxon der relativistischen Wellengleichung eng

zusammenhängt. Es zeigt darüber hinaus, daß in jeder relativistischen Quantentheorie Schwierigkeiten auftreten müssen, so lange man Korrespondenz zu (26) fordert.

Wenn wir nun die Gleichung (26) aufgeben wollen, so gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder die zu treffende Abänderung wird merklich, wenn die wirksamen äußeren Kräfte von der Größenordnung

$$e\mathfrak{E} \sim \frac{m c^2}{\Lambda}$$

sind, wobei Λ die Comptonsche Wellenlänge bezeichnet. Ansätze dieser Art würden aber bereits in der Theorie der Atomhülle absurde Änderungen mit sich bringen. Oder die zu treffenden Abänderungen sind durch (17) charakterisiert, im Einklang mit einer von Bohr schon lange vertretenen Ansicht. Diese Annahme führt direkt zu den eingangs gegebenen Betrachtungen.

Es bleibt somit zwischen den durch Λ und a bestimmten Dimensionen eine Lücke, deren Existenz jedoch physikalisch wohlbegründet erscheint. Sie stellt offenbar das formale Äquivalent für den Umstand dar, daß zwischen Kerndimensionen und K-Schale keine Quantenzustände existieren und daß Kerne und Atomhülle scharf voneinander separiert sind. —

Wenn wir nun freilich fragen, ob derartige Betrachtungen bereits ausreichen können, um zu einer Theorie des Kernbaues zu gelangen, die mehr als eine bloße Approximation ist, so müssen wir diese Frage verneinen. In Wirklichkeit scheint im Atomkern außer den Punktgleichungen der bisherigen Theorie auch der Begriff des diskreten Quantenzustandes zu versagen, wie dies Bohr am Beispiel der kontinuierlichen β-Spektren nachwies. Einen Anhaltspunkt hierfür können wir aus der Theorie wohl kaum erwarten, solange wir, wie dies bisher stets geschehen ist, nur ein isoliertes Einkörperproblem betrachten.

Leipzig, den 29. Februar 1932.

Elektrische Leitfähigkeit von belasteten Piezoquarzen.

Von **F. Seidl** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1932.)

Es wird durch Belastung eine Erhöhung der Leitfähigkeit piezoelektrischer Quarze festgestellt. Anläßlich dieser Untersuchungen wird auch die elastische Nachwirkung, soweit sie als Fehlerquelle für die Leitfähigkeitsmessungen in Betracht kommen könnte, bestimmt. Die piezoelektrische Konstante wurde in bester Übereinstimmung mit den von J. und P. Curie gemessenen Werten zu 0,0677 ermittelt. Die Homogenität des Untersuchungsmaterials wurde mittels radioaktiver Bestrahlung geprüft. Sämtliche Untersuchungen wurden bei 21° C ausgeführt.

Einleitung. Nach der Smekalschen[1]) Theorie sind mechanische Verformungen ionenleitender Festkörper mit elektrischen Leitfähigkeitsänderungen verbunden. Diese Erscheinung wird auf die im Kristall vorhandenen Lockerstellen zurückgeführt, welche durch mechanische Verformung künstlich vergrößert werden. Experimentelle Ergebnisse bestätigten die Annahme, daß die Stromleitung in ionenleitenden Festkörpern auf inneren Oberflächen vor sich geht. Die meisten Untersuchungen wurden an Steinsalz[2]) durchgeführt, und zwar in verschiedenen Temperaturbereichen. In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch gemacht, eine Leitfähigkeitsänderung im Sinne der Lockerstellentheorie an belasteten Piezoquarzen festzustellen. Dabei traten Störungen auf, die als elastische Nachwirkungserscheinungen gedeutet worden sind, so daß auch Untersuchungen bezüglich letzterer Erscheinung ausgeführt werden mußten. Eine ausführliche Arbeit über elastische Nachwirkung im kristallinischen Quarz liegt bereits von Joffé[3]) vor. Er verwendete für dieselbe zwei Methoden, von denen die erste eine indirekte, durch Messung der durch Nachwirkung erzeugten Piezoelektrizität war, und die zweite in einer direkten Beobachtung der Deformationsnachwirkung nach einer Biegung auf optischem Wege bestand. Joffé hält die erste Methode für die Messung einer elastischen Nachwirkung als ungeeignet, da die während einer Deformation entstehende Elektrizität zwar von den Belegungen entfernt wird, jedoch auf den isolierenden Spalten bestehen bleibt und sich erst langsam auf die Belegungen ausbreitet. Er setzte den Quarz kurz nach einer De-

[1]) A. Smekal, Phys. ZS. **26**, 707, 1925; ZS. f. techn. Phys. **12**, 561, 1927.

[2]) Z. Gyulai u. D. Hartly, ZS. f. Phys. **51**, 378, 1928; F. Quittner u. A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.

[3]) A. Joffé, Ann. d. Phys. **20**, 919, 1906.

formation Radiumstrahlen aus, um die Elektrizität auch von den Spalten zu entfernen. Dies hatte zur Folge, daß die kontinuierliche Ladung des Elektrometers fast vollständig verschwand. Er bemerkt auch noch, daß die durch den Zutritt der feuchten Zimmerluft herabgesetzte Isolationsfähigkeit der Spalten den Ladungsverlust bewirkt haben kann. Mit großer Wahrscheinlichkeit konnte festgestellt werden, daß die Nachwirkungselektrizität kleiner als 0,001 der Deformationselektrizität ist. Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen wurden unter Berücksichtigung der Joffé schen Feststellungen ausgeführt.

Meßmethode. Die Messungen wurden mit einem Piezoelektrometer nach Curie ausgeführt, dessen Kristallträger derart abgeändert worden ist, daß die Möglichkeit besteht, Quarze verschiedener Größe einzuhängen. Vom Quarz führte eine Leitung zur Erde, die andere zum Meßinstrument. Als solches diente ein Quadrantenelektrometer, dessen Empfindlichkeit 800 Teilstriche pro Volt betrug, bei einer Fadenstärke von 0,01 mm und einer Nadelspannung von 90 Volt, welche von einer Anodenbatterie abgenommen wurde. Eine ständige Eichanordnung diente zur Empfindlichkeitskontrolle, welche vor Beginn und am Ende einer jeden Meßreihe gemacht wurde. Sämtliche Zuleitungen wurden in zur Erde abgeleiteten Röhren geführt, das Elektrometer samt Erdungsschlüssel in geerdetem Gehäuse untergebracht. Ein lichtelektrischer Effekt war durch die Konstruktion des Curieschen Apparates ausgeschlossen. Die Isolationsverhältnisse waren sehr gute. Wenn die ganze Anordnung samt Quarz mit Hilfe eines Kondensators aufgeladen worden war, so betrug die Fadenwanderung des Elektrometers 1 Teilstrich pro Minute. Die Untersuchungen bestanden in folgendem:

1. Messung der Piezokonstante,
2. Messung der Dauerleitfähigkeit,
3. Konstatierung und Messung einer elastischen Nachwirkung,
4. Rückstrommessung im belasteten Zustand des Quarzes,
5. Prüfung der verwendeten Kristalle auf ihre Güte durch radioaktive Bestrahlung.

Als Untersuchungsmaterial dienten zwei Quarze, von denen der eine die Curieschen Dimensionen hatte, während die Abmessungen des anderen $14 \times 1 \times 60\ mm^3$ betrugen. Ersterer wurde schon vor 2 Jahren einer radioaktiven Bestrahlung ausgesetzt. Man sieht noch heute deutlich die dadurch hervorgerufene Verfärbung. Der zweite Quarz war noch wenig und mit kleinen Belastungen von höchstens 50 g in Verwendung. Der verfärbte Piezoquarz war geschliffen und poliert, das zweite Exemplar war bloß geschliffen. Auf den verfärbten Quarz wurden Stanniolelektroden mit

verdünnter Gummilösung angebracht, während der kleine Quarz durch Kathodenzerstäubung mit Silber belegt worden ist. Von der Kristallbelegung zur geerdeten Quarzfassung wurde ein Spalt von 1 mm frei gelassen. Dieser wurde absichtlich nicht kleiner gewählt, um günstigste Isolationsverhältnisse zu erhalten. Durch metallisches Natrium wurde die Luft im Quarzapparat trocken gehalten.

Bestimmung der Piezokonstante. Die Messung der Piezokonstante wurde in der bekannten Weise durchgeführt. Der Quarz wird belastet, und die dadurch auf der Quarzbelegung entstehende freie Ladung bewirkt einen Ausschlag der Elektrometernadel. Es ist üblich, vor der Belastung zunächst einen Ausschlag durch ein Normalelement zu erzeugen und diesen durch die Aufladung des Quarzes zu kompensieren. Dazu ist aber entschieden mehr Zeit notwendig, als der Einstellungsdauer des Elektrometers entspricht. In der vorliegenden Arbeit wurde daher, statt eine Kompensation des Ausschlages herzustellen, derselbe direkt abgelesen. Die Einstellungsdauer betrug 40 Sekunden, die Schwingungsdauer für eine halbe Schwingung des Nadelsystems 12 Sekunden. Parallel zum Elektrometer und zur Quarzanordnung wurde ein variabler Gerdienscher Kondensator geschaltet, von welchem die Kapazitäten $1948 \cdot 10^{-7}$ und $3489 \cdot 10^{-7}$ mF in Verwendung kamen. Die Messungen wurden bei 110 g Belastung vorgenommen. Die Länge und Dicke der Platte und ihrer Belegungen sind als Mittelwert von Bestimmungen an mehreren Stellen angegeben. Die folgende Tabelle soll die Genauigkeit der zur Bestimmung der Piezokonstante verwendeten Meßmethode zeigen.

Tabelle 1.

Belastung in Gramm	Zusatzkapazität in mF · 10^7	Elektrometerausschlag	Mittelwert
100	1948	366,7	366,7
100	1948	366,7	
100	3489	261,2	261,4
100	3489	261,6	

Man sieht, daß die Abweichungen vom Mittelwert nur Promille betragen. Zur Auswertung der piezoelektrischen Konstante wurde die Curiesche Gleichung benutzt:

$$Q = \varepsilon \cdot \frac{l}{d} \cdot P = C_0 \cdot V. \tag{1}$$

ε bezeichnet die piezoelektrische Konstante, l und d die Elektrodenlänge bzw. Plattendicke, P die zur Erzeugung der freien Ladung verwendete Belastung und Q die freie Ladung. Durch Zuschaltung einer Kapazität bei

einer Messung erhält man, wenn C_0 die Kapazität von Quarz plus Elektrometer bedeutet, nachstehende Beziehung:

$$(C_0 + c_1)\, v_1 = Q \quad \text{und} \quad (C_0 + c_2)\, v_2 = Q. \qquad (2) \text{ und } (3)$$

Aus den Gleichungen (2) und (3) wurde C_0 bestimmt und aus Gleichung (1) durch Einsetzen des Wertes für C_0 der Betrag für ε. Ein zweiter Wert für ε wurde durch Zuschaltung einer neuen Kapazität gewonnen. Für den verfärbten Piezoquarz wurde das ε mit 0,0665 errechnet. Dieser Betrag ist im Vergleich zu den von J. und P. Curie und von Röntgen für die Piezokonstante gefundener. Wert zu klein. Welchen Einfluß die Verfärbung durch radioaktive Bestrahlung auf die piezoelektrische Eigenschaft des Quarzes hat, darüber hat bereits Laimböck im Wiener Radiuminstitut Untersuchungen angestellt, die ich weiter verfolge und deren Resultate ich demnächst mitteilen werde. Da der Quarz vor 2 Jahren der radioaktiven Bestrahlung ausgesetzt wurde und dabei durch Verfärbung Inhomogenitätsstellen sichtbar wurden, kann der relativ kleine Wert der Piezokonstante auf letztere zurückgeführt werden.

Der Einfluß der restlichen Verfärbung auf die elektrische Leitfähigkeit ist noch bemerkenswert. Laimböck[1]) machte in seiner Dissertation darauf aufmerksam, daß eine Beeinflussung der piezoelektrischen Konstante durch radioaktive Bestrahlung nach einigen Tagen abgeklungen sein kann, während die Verfärbung noch gut erhalten ist.

Diese verfärbte Quarzplatte wurde im Curieschen Apparat belassen und für die Leitfähigkeitsmessung entsprechend angeschaltet. Dazu war bloß eine Umschaltung des Erdungsdrahtes der einen Belegung des Quarzes an einen Pol einer Anodenbatterie nötig, deren zweiter Pol geerdet war. Die Messung wurde derart vorgenommen, daß nach bestimmten Zeitintervallen jeweils das Elektrometer von der Batterie über den Quarz aufgeladen und die dazu nötige Zeit an einer Stoppuhr abgestoppt wurde. Für die Änderung der Leitfähigkeit im belasteten Zustande des Quarzes wurde zunächst an einer anderen Quarzplatte ein Vorversuch gemacht. Dieselbe war 1 mm dick, 14 mm breit und hatte eine Elektrodenlänge von 40 mm. Die Platte selbst war 60 mm lang. Nachdem die Spannung von 200 Volt 6 Minuten lang angeschaltet war, wurde der Quarz mit 1000 g belastet und gleich nachher die Leitfähigkeit gemessen. Die durch die Belastung frei werdende Ladung zufolge der piezoelektrischen Eigenschaft wird durch den Erdungsschlüssel, der zu dem mit dem Quarz verbundenen

[1]) J. Laimböck, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 221a, 1928.

Quadrantenpaar des Elektrometers führt, abgeleitet. Jede zweite Minute wurde eine Messung gemacht und dabei der Quarz abwechselnd belastet und entlastet. In welcher Zeitfolge dies geschah, ist aus folgender Tabelle zu entnehmen. Die Fadenwanderung wurde über 30 Teilstriche beobachtet.

Tabelle 2.

Zeit nach Anlegen der Spannung Min.	Teilstriche pro Sek.	Bemerkung	Zeit nach Anlegen der Spannung Min.	Teilstriche pro Sek.	Bemerkung
6	1,76	belastet	30	1,03	belastet
8	1,30	unbelastet	32	0,96	„
10	1,29	„	34	0,72	unbelastet
12	1,23	„	36	0,79	„
14	1,50	belastet	38	0,77	„
16	1,32	„	40	0,75	„
18	1,25	„	42	0,96	belastet
20	0,97	unbelastet	44	0,87	„
22	0,98	„	46	0,81	„
24	0,97	„	48	0,61	unbelastet
26	1,94	belastet	50	0,68	„
28	1,56	„			

Wenn man die zu den Werten der Tabelle 2 gehörige Kurve beobachtet, erkennt man deutlich, daß die Punkte, welche die Leitfähigkeit in belastetem Zustande darstellen, bedeutend höher liegen als jene, welche die Meßresultate bei belastetem Quarz wiedergeben. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die Aufladung zufolge der piezoelektrischen Eigenschaft des Quarzes immer vor der Leitfähigkeitsmessung zur Erde abgeleitet wurde und daher keine Fehlerquelle darstellt. Sollte jedoch eine elastische Nachwirkung vorhanden sein, dann wäre es allerdings nicht ausgeschlossen, daß dieselbe eine piezoelektrische Aufladung hervorruft, welche Leitfähigkeitsänderungen durch Belastungsänderungen vortäuscht, und dies um so mehr, als ja der piezoelektrische Ladungssinn für die Belastung und Entlastung entgegengesetzt ist. Dadurch wären Sprünge in der Leitfähigkeitskurve erklärlich.

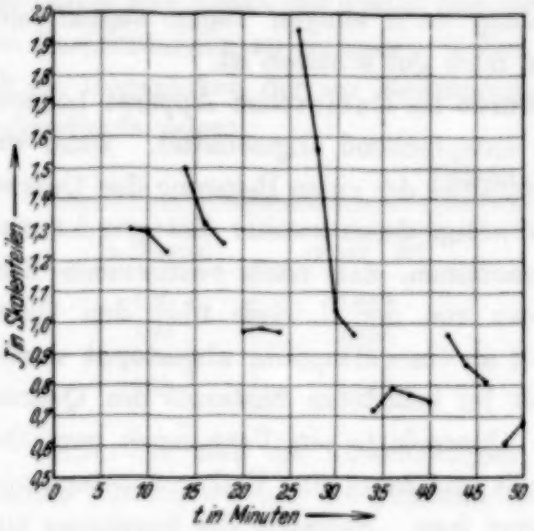


Fig. 1. Leitfähigkeitskurven bei wechselweiser Belastung und Entlastung.

Interessant erscheint der erste Punkt jeder Meßreihe bei Entlastung. Hier könnte man sich vorstellen, daß zunächst die Nachwirkung eine piezoelektrische Aufladung und damit einen Elektrometerausschlag im entgegengesetzten Sinne der Leitfähigkeit bewirkt, wodurch der Wert für die letztere bedeutend herabgesetzt wird. Die zweite Messung im unbelasteten Zustande, welcher immer der zweite Punkt eines unteren Kurvenstückes entspricht, ist jedenfalls schon bedeutend weniger durch eine piezoelektrische Aufladung durch elastische Nachwirkung beeinflußt, für den Fall, daß eine solche noch zur Zeit dieser Messung vorhanden ist. Sollte sie bereits abgeklungen sein, dann hätte man aus der Lage der weiteren Punkte im Vergleich zur Lage der oberen Kurvenpunkte zu schließen, daß durch die Belastungsänderung tatsächlich eine Leitfähigkeitsänderung hervorgerufen wird. Die Berücksichtigung der Ausbildung der Gegenspannung bei Belastung scheint mir noch wichtig und von Interesse zu sein, da sie den Kurvenverlauf wesentlich beeinflussen könnte.

Dieser Vorversuch war Veranlassung, das Untersuchungsmaterial auf elastische Nachwirkung zu prüfen. Wird eine solche festgestellt, dann darf die Leitfähigkeitsmessung an belasteten Piezoquarzen erst nach dem Abklingen der Nachwirkung ausgeführt werden. Der Vorversuch wurde deshalb an einem anderen Exemplar vorgenommen, um den verfärbten Quarz, der bloß 0,6 mm dick ist, zu schonen. Um auch bei der 1 mm dicken Quarzplatte sicher zu sein, ob sie sich nach allen an ihr vorgenommenen Messungen elastisch unverändert erhalten hat, wurde vor und nach den Untersuchungen ihre piezoelektrische Konstante nach dem eingangs erwähnten Verfahren bestimmt und $\varepsilon = 0{,}0677$ gefunden. Bei den elastischen Nachwirkungsmessungen wurde das Gewicht durch 5 Minuten hindurch auf der Waagschale gelassen, hernach abgenommen und nach 5 Minuten und 10 Sekunden, der Ausschlag beobachtet. Bei der ersten Beobachtung wurde nur der Ausschlag abgelesen und nicht die zur Ausbildung desselben notwendige Zeit abgestoppt. Es wurde ein Ausschlag von 41,5 Teilstrichen konstatiert. Daraufhin wurde abermals mit 500 g belastet und nach 5 Minuten Gewichtsauflage dieselbe wieder entfernt und der ganze Verlauf der Einstellung mit Stoppuhr verfolgt. Dabei erhielt man die in nachstehender Tabelle 3 gemessenen Werte.

Der gesamte Ausschlag erfolgte über 42,1 Teilstriche in 6 Minuten 30 Sekunden. Der Wert ist somit gut reproduzierbar. Um genügend exakt vorzugehen, muß man wohl bedenken, daß vielleicht der gemessene Wert durch den ersten Bewegungsantrieb, den das Nadelsystem des Elektrometers erhält, stark gefälscht wird. Zur Ermittlung, von welcher Tragweite

Tabelle 3.

Nach 10 Sek.	423,0	Nach 4 Min.	463,2
1 Min.	447,8	4 „ 30 Sek.	464,1
1 „ 30 Sek.	453,0	5 „	464,6
2 „	456,3	5 „ 30 Sek.	465,0
2 „ 30 Sek.	458,8	6 „	465,1
3 „	460,9	6 „ 30 Sek.	465,1
3 „ 30 Sek.	462,1		

ein solcher Fehler sein kann, wurde ein Elektrometerausschlag von der Größe von 41 Teilstrichen durch Anlegen einer Spannung direkt an das Elektrometer hergestellt. Dabei zeigte sich, daß die Einstellung in längstens 40 Sekunden erfolgte und die halbe Schwingungsdauer des Nadelsystems 12 Sekunden beträgt. Es kann somit nur in den ersten 40 Sekunden ein Fehlausschlag zuerkannt werden. Von dieser abgelaufenen Zeit an entspricht der kontinuierliche Anstieg des Ausschlags bei der Messung den der Nachwirkung entsprechenden Werten. Nach Erreichung der Endeinstellung geht der Ausschlag wieder sehr langsam zurück, entsprechend den Ladungsverlusten durch die natürliche Ionisation der Luft und der Isolationsgüte der ganzen Meßanordnung. Als Fehlerquelle wäre hier höchstens zu berücksichtigen, daß eventuell noch ein kleiner Rest des Rückstroms vorhanden war. Die nächste Bestimmung der Nachwirkung bei 1000 g Belastung ist aber von diesem eventuellen Fehler frei, da über Nacht der Rückstrom bestimmt geschwunden ist. Nach 5 Minuten Gewichtsauflage wurde dieselbe wieder entfernt und die Messung in folgender Weise vorgenommen:

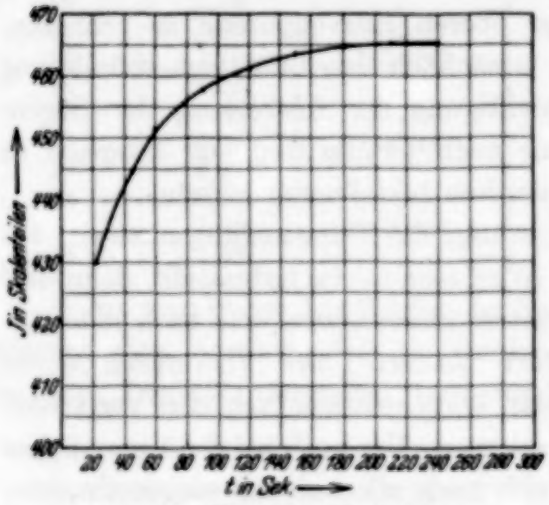


Fig. 2. Elastische Nachwirkung.
43,1 partes in 4 Min. Spaltbreite 5 mm, 1000 g Belastung.

$t = 0$	422,0		
Nach 22 Sek.	430,0	Nach 2 Min. 30 Sek.	463,5
45 „	445,0	3 „	464,8
1 Min.	451,5	3 „ 30 Sek.	465,1
1 „ 30 Sek.	457,8	4 „	465,1
2 „	461,5		

Der Verlauf der zu dieser Tabelle gehörenden Kurve ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Die ganze Nachwirkung geht in 4 Minuten über 43,1 Teilstriche vor sich. Für 2000 g Belastung ergab die Messung:

$t = 0$	422,0		
Nach 1 Min.	449,0	Nach 4 Min.	500,2
1 „ 30 Sek.	467,8	4 „ 30 Sek.	502,0
2 „	479,4	5 „	503,2
2 „ 30 Sek.	487,5	5 „ 30 Sek.	503,9
3 „	493,5	6 „	504,3
3 „ 30 Sek.	497,8	6 „ 30 Sek.	Umkehr

Zu dieser Tabelle gehört Kurve 3.

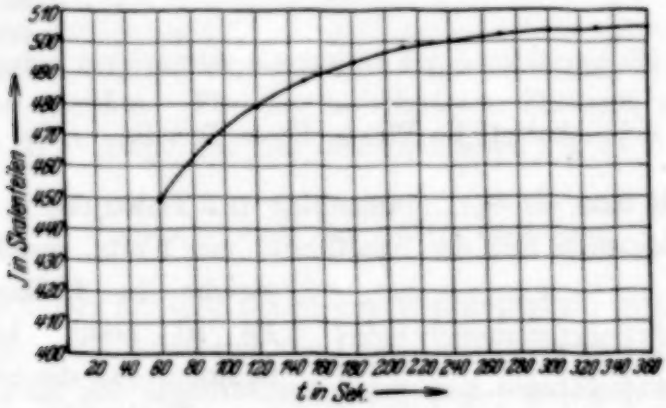


Fig. 3. Elastische Nachwirkung.
82,3 partes in 6 Min. Spaltbreite 5 mm, 2000 g Belastung.

Die Ausbildung der Nachwirkung geht in 6 Minuten über 82,3 Teilstriche vor sich. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die Nachwirkungsversuche mit unverfärbtem, noch wenig in Verwendung gestandenem Quarz ausgeführt worden sind.

Einleitend wurden bereits die Joffé schen[1]) Einsprüche bezüglich einer indirekten Bestimmung der elastischen Nachwirkung an Piezoquarzen auf Grund der piezoelektrischen Eigenschaft erwähnt. Die Berücksichtigung derselben machte es notwendig, die Spaltbreite zwischen Elektrodenbelegung und Erdung zu variieren und bei geändertem Isolationsspalt die Nachwirkungsmessungen zu wiederholen. Die bisher verwendete Spaltbreite betrug 5 mm. Dieselbe wurde auf 1 mm verkleinert. Um gute Isolation aufrechtzuerhalten, wurde von weiterer Spaltverengung abgesehen. Die Messung wurde mit 1000 g Belastung

[1]) A. Joffé, Ann. d. Phys. **20**, 919, 1906.

ausgeführt, und zwar unter den sonst gleichen Bedingungen wie bisher. Es wurden folgende Werte erhalten:

5	Sek.	nach	Gewichtswegnahme	422,0
25	„	„	„	446,0
45	„	„	„	453,0
65	„	„	„	457,0
85	„	„	„	459,7
105	„	„	„	461,0
125	„	„	„	462,1
145	„	„	„	462,8
165	„	„	„	463,1
185	„	„	„	463,2
205	„	„	„	463,2
240	„	„	„	Umkehr

Die Kurve 4 beinhaltet die Werte dieser Tabelle.

Somit erhält man als Gesamtausschlag 41,2 Teilstriche in 3,9 Minuten gegenüber der Messung mit der Spaltbreite von 5 mm, welche 43,1 Teilstriche in 4 Minuten ergab. Es ist somit kaum anzunehmen, daß die hier bestimmten Nachwirkungserscheinungen durch langsames Kriechen der Ladung, die auf den Isolationsspalten angesammelt ist, auf die Quarzbelegung vorgetäuscht werden. Auf Grund dieser gemachten Erfahrungen wurden die Leitfähigkeitsmessungen derart ausgeführt, daß zunächst die Dauerleitfähigkeit bestimmt und erst nach Eintritt derselben die Änderung der Leitfähigkeit durch die Belastungsänderung beobachtet wurde. Diese Messungen wurden zunächst mit dem verfärbten Quarz vorgenommen. Für denselben wurde die Dauerleitfähigkeit, nachdem die Spannung von 198 Volt über Nacht angelegt worden war, mit 10 Teilstrichen in 24 Sekunden ermittelt. Bei Belastung mit 1000 g wurden 10 Teilstriche in 10 Sekunden gemessen. Nach Entlastung und längerer Wartezeit nach der Gewichtsabnahme ergab die Messung mit der Waagschale allein

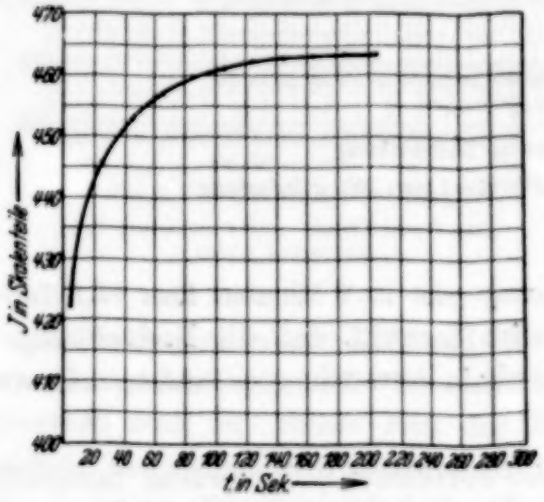


Fig. 4. Elastische Nachwirkung. 41,2 partes in 3,9 Min. Spaltbreite 1 mm, 1000 g Belastung.

10 Teilstriche in 25 Sekunden. In den nachfolgenden Minuten waren folgende Meßergebnisse zu verzeichnen:

3	Min.	nach	der	Entlastung	21,8	Sek.	für	10	Teilstriche
8	„	„	„	„	22,0	„	„	10	„
12	„	„	„	„	22,0	„	„	10	„
15	„	„	„	„	22,0	„	„	10	„

Nach Abnahme der Waagschale 24 Sekunden für 10 Teilstriche. Es wird somit wieder die Dauerleitfähigkeit erreicht. Aus der Formel:

$$C \cdot \frac{dV}{dt} = J_\Delta$$

kann nach vorher bestimmter Kapazität der Anordnung die Dauerleitfähigkeit berechnet werden. Für den unbelasteten Zustand wurde der Wert $J_{\Delta_1} = 1{,}59 \cdot 10^{-13}$ Amp. und für den belasteten $J_{\Delta_2} = 3{,}79 \cdot 10^{-13}$ Amp. erhalten.

$$J_{\Delta_2}/J_{\Delta_1} = 2{,}38 \text{ für } 1000 \text{ g Belastung.}$$

Der verfärbte Quarz hat eine Breite von 20 mm und eine Dicke von 0,6 mm. Somit bedeutet eine Belastung von 1000 g auf diese Fläche eine Belastung von rund 8,3 kg pro Quadratzentimeter und eine Belastung von 2000 g eine solche von rund 16,6 kg pro Quadratzentimeter. Da der Quarz in die Fassung eingekittet war, konnte eine Belastung von 25 kg/cm² nicht mehr dauernd in Verwendung kommen, da der Kitt die Fließgrenze erreichte.

Wird die Dauerleitfähigkeit mit λ_Δ bezeichnet, so erhält man die Beziehung:

$$\lambda_{\Delta_1} = J_{\Delta_1}/V.$$

V bedeutet die angelegte Spannung. Zufolge den Dimensionen der Elektrodenflächen und des Quarzes wird λ_Δ zu $4{,}63 \cdot 10^{-16}$ Ohm^{-1} cm^{-1} errechnet, wenn die angelegte Spannung 198 Volt betrug. Man merkt somit noch sehr deutlich den Einfluß der Verfärbung auf die Leitfähigkeit.

Der zweite für die Untersuchungen verwendete Quarz zeigte im unbelasteten Zustande eine Dauerleitfähigkeit von 10 Teilstrichen in 42 Sekunden. Im belasteten Zustande änderte sich dieser Wert auf 10 Teilstriche in 32 Sekunden. Daraus ergibt sich für $J_{\Delta_1} = 4{,}12 \cdot 10^{-14}$ Amp. und für $\lambda_{\Delta_1} = 0{,}37 \cdot 10^{-17}$ Ohm^{-1} cm^{-1}. Für den belasteten Zustand wurde $J_{\Delta_2} = 5{,}4 \cdot 10^{-14}$ Amp. und $\lambda_{\Delta_2} = 0{,}49 \cdot 10^{-17}$ Ohm^{-1} cm^{-1} gefunden.

$$J_{\Delta_2}/J_{\Delta_1} = 1{,}31 \text{ für } 1000 \text{ g Belastung.}$$

Die Belastung für 1 cm^2 betrug in diesem Falle 7,1 kg. Auch hier wurde die Leitfähigkeit durch die Belastung erhöht. Der Versuch wurde unter Berücksichtigung einer elastischen Nachwirkung so vorgenommen, daß die Messung erst 6 Minuten nach Gewichtsauflage erfolgte.

Auch das Verhalten des Rückstroms, der nach abgeschalteter Spannung gemessen wird, wurde untersucht, wobei folgende Ergebnisse festgestellt werden konnten. Mit zunehmender Belastung wurde der Rückstrom größer. Dies ist aus Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4.

Belastung	Zeit für 10 Teilstriche Sek.	Zeit nach erfolgter Gewichtsauflage Min.
Waagschale allein . . .	0,83	5,5
	2,35	6,5
	6,10	8,5
200 g	0,74	5,5
	1,90	6,5
	4,66	8,5
500 g	0,67	5,5
	1,75	6,5
	4,20	8,5
	14,00	15,0
	33,20	30,0
	76,00	45,0
	168,80	60,0
1000 g	0,61	5,5
	3,50	8,5
	11,0	15,0
	29,6	30,0

Die Messungen wurden immer erst in der sechsten Minute nach Gewichtsauflage ausgeführt, um für die Ausbildung des Rückstandes in jedem Falle gleich viel Zeit verstreichen zu lassen. Jedenfalls ist auch für die Rückstandsausbildung eine Beeinflussung durch die Belastung zu beobachten.

Schließlich möchte ich noch eine Versuchsreihe mitteilen, die an dem Quarz von 1 mm Dicke ausgeführt worden ist. Diesmal wurden 197 Volt angelegt und über Nacht angeschaltet gelassen. Seine Dauerleitfähigkeit wurde mit 10 Teilstrichen in 39,35 Sekunden festgestellt. Mit Rücksicht auf die etwas veränderte Elektrometerempfindlichkeit muß diese Messung gegenüber der bereits vorhin mitgeteilten Dauerleitfähigkeitsmessung an demselben Quarz als gut reproduzierbar beurteilt werden. Nachdem die

Dauerleitfähigkeit eingetreten war, wurde der Kristall mit Waagschale plus 500 g belastet und die Leitfähigkeit 20 Minuten nach der Gewichtsauflage bestimmt. In 38 Sekunden wurden 10 Teilstriche gemessen. Ungefähr 20 Minuten später wurden für 10 Teilstriche 47,5 Sekunden abgestoppt. Ein Fehler durch piezoelektrische Aufladung als Folge einer Nachwirkung ist ausgeschlossen, da die entsprechende Aufladung im Sinne des Ausschlages erfolgen müßte, der durch den Leitungsstrom hervorgerufen wird, was bei der Messung in einer Verkürzung der Zeit zum Ausdruck kommen würde. Der Quarz wird entlastet und 25 Minuten nach der Entlastung werden für die Wanderung über 10 Teilstriche 56,5 Sekunden gemessen. Hierauf erfolgt eine Belastung mit 1000 g. Die Messung der Leitfähigkeit wird für diesen Zustand erst 1 Stunde nach der Belastung und in Zeitintervallen von je 20 Minuten vorgenommen. Da ergaben sich folgende Werte:

Messung um	16	Uhr	40	Min.	50,5	Sek.	für 10	Teilstriche
	17	„			46,3	„	„ 10	„
	17	„	20	Min.	43,2	„	„ 10	„
	17	„	40	„	40,5	„	„ 10	„
	18	„			40,6	„	„ 10	„
	18	„	20	Min.	42,7	„	„ 10	„
	18	„	40	„	43,5	„	„ 10	„
	19	„			44,0	„	„ 10	„
	19	„	25	Min.	43,0	„	„ 10	„
	19	„	40	„	42,5	„	„ 10	„

Nach der Entlastung wurde eine Nachwirkung über 62,9 Teilstriche in 4 Minuten beobachtet. Daher konnte bereits 7 Minuten später die erste Messung für den entlasteten Zustand ausgeführt werden. Auch in diesem Falle wurde durch einige Zeit hindurch die Änderung der Leitfähigkeit verfolgt. Die Ergebnisse waren dabei folgende:

Messung um	19	Uhr	52	Min.	66,7	Sek.	für 10	Teilstriche
	20	„	05	„	46,4	„	„ 10	„
	20	„	20	„	42,7	„	„ 10	„

Der Quarz bleibt über Nacht an Spannung und unbelastet, die Messungen werden am nächsten Tage fortgesetzt.

Messung um	10	Uhr	20	Min.	37,8	Sek.	für 10	Teilstriche
	12	„	15	„	44,2	„	„ 10	„
	13	„	00	„	46,0	„	„ 10	„

Wenn man diese Meßreihen betrachtet, so erkennt man, daß bei kurzdauernden Belastungen, die jedoch auf alle Fälle länger einwirken als der Zeitdauer einer elastischen Nachwirkung entspricht, die Dauerleitfähigkeit

erhöht wird. Dies ist auch bei einer Belastung von 500 g zu bemerken. Bei den weiteren Versuchen, bei denen 1000 g länger als 1 Stunde wirkten, ist zwar die Leitfähigkeit größer als für eine nachfolgende Entlastung, jedoch kleiner als die festgestellte Dauerleitfähigkeit im Zustande vor der ersten Belastungsbeanspruchung. Man kann aus diesen Versuchsresultaten schließen, daß eine deutliche Abhängigkeit der Leitfähigkeitsänderung von der der Messung vorangegangenen Belastungsdauer vorhanden ist. Die erhaltenen Werte sinken bis zur Dauerleitfähigkeit herab und steigen wieder an. Schließlich wurde noch das Untersuchungsmaterial auf seine Homogenität geprüft. Da der Quarz, mit dem diese Feststellungen gemacht wurden, versilbert war und die Entfernung der Belegungen vielleicht die Kristalloberfläche hätte beschädigen können, wurde ein anderes Exemplar,

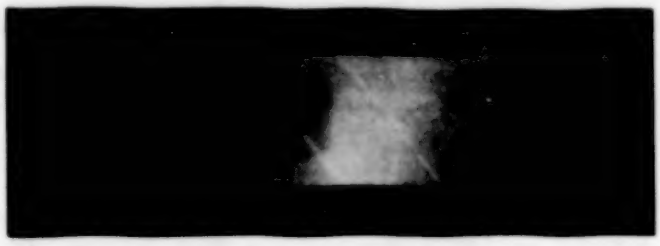


Fig. 5. Radioaktiv verfärbte Quarzplatte. (Parallel verlaufende Inhomogenitätsstellen.)

das aus demselben Kristall und in gleichen Richtungen geschnitten war, bei der Untersuchung verwendet. Das Vorhandensein einer eventuell zu erwartenden Inhomogenität wurde auf Grund der bekannten Verfärbungserscheinungen radioaktiver Bestrahlung beurteilt. Man sieht, daß die Kristallplatte von Störungsstellen durchzogen ist, die parallel verlaufen.

Deutung der Meßergebnisse. Bei den relativ kleinen Belastungen, die für diese Untersuchungen verwendet worden sind, ist wohl die Gegenspannung bei den Leitfähigkeitsversuchen für die Beurteilung des Zustandekommens einer Leitfähigkeitsänderung durch Belastung als wesentlicher Faktor zu berücksichtigen. Da Belastungsänderungen, die während der Ausbildung der Gegenspannung gemacht worden sind, Leitfähigkeitssprünge hervorgerufen haben, die das $2^1/_2$fache des Leitfähigkeitswertes im unbelasteten Zustande betrugen, so ist mit Rücksicht darauf, daß die Dauerleitfähigkeit bei gleicher Belastung bloß um das 1,3fache geändert worden ist, die Änderung der Gegenspannung während ihrer Ausbildung durch die Belastung sehr bemerkenswert. Z. Gyulai und D. Hartly[1])

[1]) Z. Gyulai u. D. Hartley, ZS. f. Phys. **51**, 378, 1928.

wurden bereits anläßlich ihrer Leitfähigkeitsuntersuchungen an Steinsalz von A. Smekal auf die Gegenspannung aufmerksam gemacht. In der vorliegenden Arbeit ist auch noch zu berücksichtigen, daß die Dehnungsrichtung senkrecht zur Feldrichtung zu liegen kommt, so daß für die Leitfähigkeit eine eventuelle Gitterporenverengung in der Richtung des Feldes und eine Erweiterung senkrecht dazu zustandekommt. Durch die Dehnung werden Lockerionen frei, durch die dazu senkrechte Verengung wird ihr Weg in der Feldrichtung verkleinert. Dies erklärt zunächst eine Leitfähigkeitszunahme und eine darauffolgende Abnahme derselben. Jedenfalls ist eine Änderung der Leitfähigkeit durch die Belastung von Quarzen sichergestellt. Für die von mir verwendeten Belastungen wurde überschlagsmäßig eine Verlängerung von der Größenordnung 10^{-4} cm errechnet. Die Gitterporenweite ist um eine Zehnerpotenz kleiner.

Was die elastische Nachwirkung anlangt, wäre zu bemerken, daß Joffé[1]) feststellte, daß die Nachwirkung 0,001 der Deformation nicht übersteigt. Die in vorliegender Arbeit erhaltene Nachwirkung für 1000 g Belastung ergab mit Korrektur des Elektrometerausschlages für Gang und Ladungsverlust 38 Teilstriche. Bei dieser Belastung konnte zwar der Ausschlag für die piezoelektrische Aufladung nicht mehr abgelesen werden, doch läßt er sich rechnerisch aus geringeren Belastungen und bereits bestimmter Kapazität C_0, womit die Kapazität des Elektrometers und des Quarzes samt Zuleitungen bezeichnet wird, ermitteln. Es wurden für 200 g Belastung und einer Zusatzkapazität von 175,32 cm 385,9 Teilstriche gemessen. Mithin entsprechen 1000 g und 19,98 cm Zusatzkapazität α Teilstriche.

$$(C_0 + 175{,}32)\ 385{,}9 = (C_0 + 19{,}98)\,\alpha, \quad C_0 = 109{,}4 \text{ cm},$$

$$\alpha = 851{,}73 \text{ Teilstriche für } 200 \text{ g Belastung}.$$

Daher beträgt der Elektrometerausschlag für 1000 g 4258,65 Teilstriche. Es wäre demnach die elastische Nachwirkung kleiner als 1% der Deformationswirkung. Die Erklärung dafür dürfte in der Inhomogenität des Materials liegen.

Bezüglich der Bestimmung der Piezokonstante wäre noch anzugeben, daß jeder aus zwei Messungen gewonnene Wert durch eine Kontrollmessung folgender Art sichergestellt wurde. Mittels eines Harmskondensators von der Kapazität 34,85 cm wurde eine Kapazitätsbestimmung von C_0, womit

[1]) A. Joffé, l. c.

wiederum die Gesamtkapazität von Elektrometer-, Quarz- und Zuleitungen angegeben wird, ausgeführt. Aus der Beziehung:

$$C_H \cdot V = (C_0 + C_H)v$$

wird C_0 bestimmt und aus der Gleichung:

$$C_0 \cdot V' = \varepsilon \cdot \frac{l}{d} \cdot P$$

die Piezokonstante ermittelt.

C_H bedeutet die Kapazität des Harmskondensators, V die angelegte Spannung, v den Ausschlag des Elektrometers, V' den Ausschlag des Elektrometers nach erfolgter Belastung. Die eingangs erwähnten Messungen mit dem Gerdienschen Kondensator betrugen: $\varepsilon = 0{,}0677$ und $\varepsilon = 0{,}0678$, das mit Hilfe des Harmskondensators bestimmte $\varepsilon = 0{,}0677$. Der aus diesen drei Werten gebildete Mittelwert ist:

$$\varepsilon = 0{,}0677.$$

Dieser Wert ist gleich dem von J. und P. Curie bestimmten und gilt für den noch unbestrahlten Quarz von 1 mm Dicke. Der große, vor 2 Jahren verfärbte und sehr oft verwendete Quarz zeigt starke Inhomogenität und eine ziemlich hohe Leitfähigkeit, so daß der kleine Wert der Piezokonstante $\varepsilon = 0{,}0665$ vielleicht auf diese Beschaffenheit und Vorbehandlung zurückzuführen ist.

Fehlerquellen. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden alle bei einer Temperatur von 21° C ausgeführt. Durch entsprechende Vorkehrungen kamen niemals Schwankungen von mehr als Zehntelgraden zustande. Für die Messung der elastischen Nachwirkungen erschien mir die indirekte piezoelektrische Methode deshalb wertvoll, weil sie von Fehlern, die durch die elastischen Eigenschaften der Kristallträger herrühren könnten, absolut frei ist. Die Isolationsprüfungen wurden immer mit so großen Ladungen ausgeführt, als man sie für den piezoelektrischen Effekt erwarten konnte, und jedesmal bei Vorhandensein von metallischem Natrium als Trockenmittel für sehr gut befunden. Um die mechanischen Erschütterungen zu vermeiden, wurden die Bestimmungen der piezoelektrischen Konstante in den späten Abendstunden vorgenommen. Die Batterien wurden vor und nach den Leitfähigkeitsmessungen geprüft und immer konstant gefunden. Die Elektrometerempfindlichkeit wurde gleichfalls vor und nach jeder Meßreihe bestimmt. Für den mit Stanniol belegten Quarz wurde das Stanniolpapier zunächst mit Benzol behandelt, um es gründlich zu reinigen

und die ganze Elektrodenfläche gleichmäßig mit verdünnter Gummilösung zu benetzen. Der zweite Quarz wurde, um Fehler bei der Angabe der Größe der Elektrodenfläche zu vermeiden, durch Kathodenzerstäubung mit Silber belegt.

Zusammenfassung. Die vorgenommenen Untersuchungen lassen eine Änderung der Leitfähigkeit von Piezoquarzen bei Belastung deutlich erkennen. Es wurde die Leitfähigkeit aus dem Dauerstrom bestimmt. Die Messung erfolgte senkrecht zur optischen und in der Richtung der elektrischen Achse. Für die spezifische Leitfähigkeit wurde der Wert

$$0{,}37 \cdot 10^{-17}\ \text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$$

gefunden. Sämtliche Messungen wurden bei 21° C ausgeführt. Der Wert der piezoelektrischen Konstante beträgt 0,0677 und ist derselbe, wie ihn J. und P. Curie bei ihren Messungen erhielten. Die elastische Nachwirkung wurde relativ groß gefunden. Sie ist kleiner als 1% der Deformationswirkung. Dies ist etwa durch die Inhomogenität des Quarzes zu erklären, welche durch radioaktive Verfärbung festgestellt wurde. Für die Bestimmung der piezoelektrischen Konstante des Quarzes und jedes anderen Stoffes, der durch radioaktive Bestrahlung verfärbt wird, erscheint es wertvoll, sämtliche dazu verwendete Exemplare nach der Messung einer radioaktiven Bestrahlung auszusetzen und dadurch die Güte derselben zu prüfen. Der Wert der Piezokonstante kann dann aus einer Auslese wirklich einwandfreier Materialien bestimmt werden. In einer nächsten Mitteilung wird darüber berichtet werden.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein.)

Beobachtung von neutralem H_3 in Kanalstrahlen[1]).

Von **R. Conrad** in Ludwigshafen a. Rh.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1932.)

Alle bisherigen Versuche, neutrales H_3 zu erhalten, sind nach den neuesten Untersuchungen als fehlgeschlagen zu bezeichnen. Es wird nun mit einer besonderen Methode — unter Ausnutzung der Umlagerungserscheinungen in Kanalstrahlen — gezeigt, daß das im Kanalstrahl vorkommende H_3^+-Ion über eine bestimmte Wegstrecke neutral gewesen sein muß. Als untere Grenze für die Lebensdauer des so gefundenen neutralen H_3-Moleküls läßt sich der Wert $3 \cdot 10^{-8}$ sec angeben.

Seit der Entdeckung von H_3^+ im Kanalstrahl durch J. J. Thomson ist immer wieder versucht worden, auch neutrales H_3 zu finden und chemisch nachzuweisen. Man glaubte dieses Molekül vor allem in einer aktiven Modifikation des Wasserstoffs wiederzufinden, die bei elektrischen Entladungen in Wasserstoff auftrat, was nach dem ersten sicheren Nachweis von H_3^+ in Kanalstrahlen auch ganz natürlich schien. Allein schon Back[2]) sowie Paneth, E. Klever und K. Peters[3]) hegten Zweifel an der wirklichen Existenz von H_3 und konnten zeigen, daß in einigen Fällen der „aktive Wasserstoff" mit H_2S identisch sei. In neuerer Zeit hat E. Hiedemann[4]) das Problem dahin aufgeklärt, „daß in allen den Fällen, wo dreiatomiger Wasserstoff gebildet wird, in Wirklichkeit entweder Schwefelwasserstoff oder Siliciumwasserstoffe — vielleicht in Ausnahmefällen beides — gebildet werden". Auch G. Schultze[5]) weist gegenüber einer neueren Arbeit von J. L. Binder, E. A. Filby und A. C. Grubb[6]), die sich mit H_3 befaßt, darauf hin, daß ein Beweis für die Existenz irgendeiner aktiven Form des Wasserstoffs noch kein Nachweis für ein neutrales H_3 sei und kommt nach Prüfung der Literatur und auch der neueren theoretischen Anschauungen zu dem Schluß, daß die Frage nach der Existenz oder Nicht-

---

[1]) Vorgetragen auf der Tagung der Gauvereine Baden-Pfalz und Württemberg der D. Phys. Ges. in Karlsruhe am 23. Januar 1932.

[2]) A. Back, Chem. Ber. **58**, 1388, 1925.

[3]) F. Paneth, E. Klever u. K. Peters, ZS. f. Elektrochem. **33**, 102, 1927.

[4]) E. Hiedemann, ZS. f. phys. Chem. (A) **153**, 210, 1931.

[5]) G. Schultze, Journ. phys. chem. **35**, 3186, 1931.

[6]) J. L. Binder, E. A. Filby u. A. C. Grubb, Can. Journ. Res. **4**, 330, 1931; Chem. Abs. **25**, 3912, 1931.

existenz von neutralem H_3 endgültig im Sinne der Nichtexistenz entschieden sei.

Demgegenüber scheint es von Interesse, schließlich auch da nach neutralem H_3 zu suchen, wo bisher allein einwandfrei wenigstens sein positives Ion nachgewiesen worden ist, nämlich in den Kanalstrahlen[1]). Die Frage nach neutralem H_3 ist deswegen von theoretischem Interesse, weil im Gegensatz zur alten Atomtheorie[2]) ein solches Molekül im Normalzustand nach den neueren Anschauungen der Wellenmechanik nicht möglich sein sollte, da es dem Pauliprinzip widerspräche[3]).

Prinzip der Methode. Eine Bestimmung der im Kanalstrahl vorhandenen Masseteilchen ist, abgesehen etwa von spektroskopischen Methoden, nur möglich unter Benutzung ihrer Ladung. Man kann aber auf verhältnismäßig einfache Art feststellen, ob die auf solche Weise analysierten Masseteilchen auf ihrem Wege schon einmal neutral gewesen sind oder nicht, wenn man die Umladung der Kanalstrahlen benutzt. Man braucht dazu nur an einer Stelle durch magnetische oder elektrische Ablenkung alle geladenen Teilchen aus dem Strahl zu entfernen und den im Strahl verbliebenen neutralen Teilchen Gelegenheit zur Umladung zu geben; man wird dann nach einer gewissen Wegstrecke wieder eine genügende Anzahl positiv geladener Teilchen im Strahl vorfinden, um eine Analyse etwa nach der Parabelmethode vornehmen zu können. Von den so festgestellten Teilchen kann man dann mit Sicherheit sagen, daß sie wenigstens kurze Zeit hindurch (beim Passieren des ersten ablenkenden Feldes) neutral gewesen sein müssen.

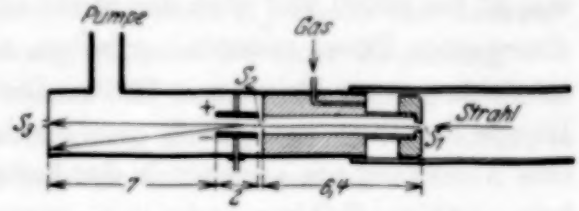


Fig. 1.

Versuchsanordnung. Zu den Versuchen wurde die schon früher beschriebene[4]) Apparatur für Kanalstrahlparabeln benutzt. Vor dem Spaltrohr, das zur feinen Ausblendung des Strahles dient und das an die Blende S_3 (Fig. 1) anschließend vorzustellen ist, befindet sich die Anordnung zur

[1]) Daß die im Kanalstrahl auftretende Masse 3 wirklich H_3 ist, steht nach den genauen Messungen des Molekulargewichtes mit dem Massenspektrographen von F. W. Aston (Phil. Mag. **39**, 622, 1920) außer jedem Zweifel.

[2]) N. Bohr, Meddel. Vetenskapsakad. Nobelinst. **5**, 1, 1919, Nr. 28.

[3]) Vgl. dazu z. B. F. London, Leipziger Vorträge 1928, S. 69; W. Heitler u. F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

[4]) O. Eisenhut u. R. Conrad, ZS. f. Elektrochem. **36**, 654, 1930; R. Conrad, Phys. ZS. **31**, 888, 1930.

Entfernung der positiven und negativen Teilchen aus dem Strahl. Der Kanalstrahl passiert nacheinander die Blende S_1 in der Kathode, die Blende S_2, die mit S_1 zusammen ein definiertes Strahlbündel ausblendet, und zwei Kondensatorplatten, die die geladenen Teilchen so ablenken, daß sie nicht mehr in die Blende S_3 hineingelangen. S_3 ist die erste Blende der eigentlichen Parabelapparatur, in der der Kanalstrahl in seine Bestandteile zerlegt und analysiert wird. Die Maßzahlen der Figur sind in Zentimeter angegeben. S_1 ist 0,2 cm, S_2 ist 0,1 cm und S_3 ist 0,02 cm weit. Der Abstand der Kondensatorplatten betrug 0,45 cm.

Zur Beurteilung der Wirksamkeit dieser Anordnung ist es nötig, den Querschnitt des unabgelenkten Strahles an der Stelle der Blende S_3 zu kennen. Unter der Annahme, daß die Strahlen unter allen möglichen Winkeln in die Blende S_1 einfallen, hat der Strahl die Form eines Doppelkegels, der durch die Öffnungen und den gegenseitigen Abstand der Blende S_1 und S_2 gegeben ist. Der so beim Einsetzen der Apparaturdimensionen errechnete Strahldurchmesser an der Stelle S_3 beträgt 0,58 cm. Dies ist jedoch die ungünstigste Annahme, denn bei den verwendeten Spannungen von 25 bis 30000 Volt wird der Strahl schon in der Röhre zu einem wenig divergenten Pinsel zusammengedrängt, so daß der wirksame Querschnitt tatsächlich etwas kleiner sein dürfte. Die Röhre ist nun so justiert, daß die Blende S_3 etwas exzentrisch zum Strahlquerschnitt sitzt, so daß schon eine Ablenkung um weniger als den halben Strahldurchmesser genügt, um kein positives Teilchen mehr in S_3 eintreten zu lassen.

Die Größe der Ablenkung (y_e) durch das elektrische Feld zwischen den Kondensatorplatten beträgt an der Stelle S_3:

$$y_e = \frac{V_a}{a \cdot 4\, V_b}\,(x^2 + 2\,x\,b),$$

wo V_a die an die Kondensatorplatten gelegte Spannungsdifferenz, V_b die in der Entladung wirksame beschleunigende Spannung, a den gegenseitigen Abstand und x die Länge der Kondensatorplatten, schließlich b den Abstand Kondensator—Blende S_3 bedeuten. Die Entladungsspannung betrug maximal 30000 Volt. Die Spannung an den Kondensatorplatten betrug zunächst 800 Volt. Hieraus errechnet sich eine Ablenkung von 0,48 cm an der Stelle der Blende S_3 für die schnellsten Teilchen, also reichlich mehr als die erforderliche Ablenkung, so daß schon bei dieser Ablenkungsspannung sicher kein positiv gebliebenes Teilchen in die Blende S_3 gelangen kann.

Auftreten von H_3. Bei Versuchen über das Auftreten von H_3^+ überhaupt wurde festgestellt, daß die Zusammensetzung des in die Entladungsröhre

einströmenden Gases ohne Einfluß war. Dagegen schien die Bildung von H_3^+ an das Vorhandensein von frischem Glas in der Entladungsröhre geknüpft zu sein. Eine frisch hergestellte Entladungsröhre zeigt bei Füllung mit H_2 und Luft die Linie H_3^+ deutlich. Eine schon lange gebrauchte Röhre dagegen zeigte unter gleichen Bedingungen kein H_3^+. Wurde nun eine Handvoll kleiner Glasringe in diese Röhre, die kein H_3^+ mehr zeigte, gefüllt, so trat sofort wieder H_3^+ auf, das aber nach dreistündigem Betrieb verbraucht war. Ein Durcheinanderschütteln der Glasringe brachte die Linie H_3^+ wieder zum Erscheinen. Diese Wirkung der frischen Glasoberfläche ist wohl in ihrem Alkaligehalt zu suchen, denn nach J. J. Thomson[1]) tritt H_3^+ auf, wenn festes KOH mit Kathodenstrahlen bombardiert wird. Es wurde nun unter die Glasringe in die Röhre ein Stückchen festes Ätzkali geworfen, durch Stehenlassen an der Luft etwas zum Zerlaufen gebracht und die Glasringe wieder durcheinandergeschüttelt. Die so behandelte Röhre war eine ziemlich konstante Quelle für H_3^+ und ließ sich auch sehr bequem als Gasentladungsröhre betreiben.

Versuchsergebnisse. Vor jeder Aufnahme zur Prüfung auf neutrales H_3 wurde mit der zuletzt beschriebenen konstanten H_3^+-Quelle eine Leeraufnahme ohne elektrische Vorablenkung gemacht bei einer Belichtung von 15 Minuten. Zeigte diese „Leeraufnahme" H_3^+ in normaler Stärke, so wurde anschließend mit elektrischer Vorablenkung die eigentliche Prüfaufnahme vorgenommen, die in der Regel 2 Stunden belichtet wurde.

Auf allen diesen Aufnahmen mit Vorablenkung zeigte sich die Linie H_3^+ deutlich, wenn auch gegen die vorfeldlose Leeraufnahme geschwächt. Damit scheint der Beweis erbracht zu sein, daß dieses H_3^+ das erste ablenkende Feld als neutrales Molekül durchlaufen hat.

Es sind nun zwei Einwendungen möglich, die zur Sicherstellung des Ergebnisses geprüft werden müssen:

1. Die elektrische Vorablenkung ist vielleicht nicht wirksam genug. Das Strahlbündel ist infolge von Streuung divergenter, als bei der Berechnung angenommen wurde; infolgedessen könnten doch noch geladene Teilchen in die Blende S_3 (Fig. 1) gelangen.

2. Das auf der Platte gefundene H_3^+ ist erst nach Passieren des ersten ablenkenden Feldes durch Zerfall schwererer oder Aufbau aus leichteren Teilchen entstanden.

Der erste mehr experimentelle Einwand konnte durch einen Versuch entkräftet werden. Es wurde an die Kondensatorplatten der elektrischen

[1]) J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity, 2. Aufl., S. 199. London 1921.

Vorablenkung nicht wie bisher eine Spannung von 800 Volt, sondern von 2600 Volt, die von einer Gleichstrommaschine entnommen wurden, gelegt, ohne daß der Befund sich änderte. Auch die Intensität der Parabel H_3^+ wurde gegenüber dem ersten Versuch nicht sichtbar vermindert, was zum mindesten hätte eintreten müssen, falls die Spannung von 800 Volt bei den früheren Versuchen aus irgendwelchen nicht zu erfassenden Gründen nicht ausgereicht hätte.

Eine Photometrierung vergleichbarer Stellen an den Linien H_3 und H_2 auf den beiden Aufnahmen mit 800 und 2600 Volt Vorablenkung ergab keine Unterschiede im Intensitätsverhältnis $H_3 : H_2$, die größer als 5% waren.

Zur Entkräftung des zweiten Einwandes kommt uns das Auftreten charakteristischer Erscheinungen im Aussehen der Parabeln zu Hilfe. Die Intensitätsverteilung in Richtung der elektrischen Ablenkung (wagerecht) gibt ein Bild von der Verteilung der kinetischen Energie im Strahl, da für die elektrische Ablenkung ja die kinetische Energie des Teilchens maßgebend ist. Diese Intensitätsverteilung ist für alle Parabeln (mit einigen gleich zu besprechenden Ausnahmen) die gleiche. Das nimmt nicht wunder, da ja in der Entladung den Teilchen eine kinetische Energie erteilt wird, die nur von der durchlaufenen Potentialdifferenz abhängt und nicht von der Masse.

So stellt der Intensitätsverlauf längs der Parabeln einen bestimmten Typus dar, der die Vorgänge in der Entladung (Feldverteilung u. a.) widerspiegelt, und der neben anderen Einflüssen von der Form der Röhre, ihrem Alter und dem verwendeten Material abhängt. Die maximale kinetische Energie, dargestellt durch die Parabelanfänge, ist für alle Massen (mit wenigen Ausnahmen, für welche die Gründe aber genau bekannt sind; siehe weiter unten) die gleiche, daher der gleiche Abstand aller Parabelköpfe (senkrechter Strich auf der Aufnahme) von der magnetischen Achse[1]). In einigem Abstand vom Parabelkopf folgt ein Intensitätsmaximum, das bei allen Parabeln genau die gleiche Lage und Ausdehnung hat, und von da an ein gleichmäßiger Abfall der Intensität. Deutlich ausgeprägt ist dieser Typus bei H_2, OH_2, CO, O_2, CO_2 und Hg (auf Fig. 2). Die Abweichungen bei einzelnen Parabeln beruhen auf einer nachträglichen Veränderung oder Entstehung der Teilchen außerhalb der Entladung. Die Parabel H zeigt z. B. ein zweites Intensitätsmaximum im doppelten Abstand, das ent-

[1]) Näheres in R. Conrad, Phys. ZS. **31**, 890, 1930.

standen ist durch nachträglichen Zerfall schneller H_2-Moleküle, die dadurch als Atome mit der halben kinetischen Energie auftreten. Die Parabeln der doppelt geladenen C^{++} und O^{++} zeigen den normalen Typus erst im doppelten Abstand wie die anderen Parabeln; die entsprechenden Atome haben die Entladung einfach geladen durchlaufen und nachträglich erst ihre doppelte Ladung erhalten, so daß sie nur die halbe kinetische Energie, die ihnen eigentlich zukommt, erhalten haben. Das Umgekehrte ist bei den Parabeln von C, N und O der Fall, die alle eine Verlängerung über den normalen Parabelkopf hinaus bis zum halben Abstand aufweisen. Hier haben Teilchen, die in der Entladung doppelt geladen waren, nachträglich eine Ladung verloren und sind mit der doppelten kinetischen Energie auf die Parabeln der einfach geladenen Teilchen gefallen. Kurz jede nachträgliche Veränderung von Teilchen muß sich in einer Veränderung im Intensitätsverlauf der Parabel bemerkbar machen.

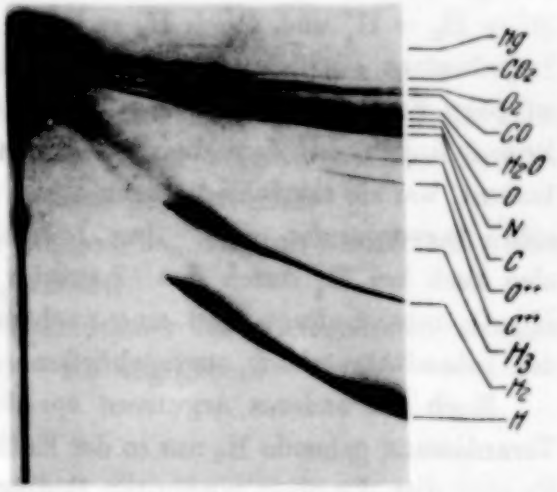


Fig. 2.

Die H_3^+-Parabel zeigt nun völlig den normalen Parabeltypus. Der Parabelkopf ist zwar schwach, er ist jedoch mit Sicherheit nicht verschoben, und vor allem liegt das Intensitätsmaximum genau an der richtigen Stelle. Es ist auch kein zweites Intensitätsmaximum zu sehen, was ein sicheres Zeichen für die nachträgliche Entstehung von H_3^+ aus einem schwereren Molekül wäre. Falls etwa H_3^+ durch nachträglichen Zerfall beispielsweise von CH_3 oder OH_3 entstanden wäre, müßten Parabelkopf und Intensitätsmaximum im Verhältnis 3 : 15 bzw. 19 nach kleineren Energien hin verschoben sein, was ersichtlich nicht der Fall ist. Eine Anlagerung von H an H_2^+ könnte nur eintreten dadurch, daß ein H_2^+-Ion ein neutrales H-Atom, das mit der gleichen oder doch nahezu gleichen Geschwindigkeit fliegt, einfängt, denn nur in diesem Falle können Impuls- und Energiebedingung gleichzeitig erfüllt sein. Dabei entsteht aber ein H_3^+-Ion mit der Geschwindigkeit des ursprünglichen H_2^+-Ions, also mit einer im Verhältnis 2 : 3 gegen die „normale" vergrößerten kinetischen Energie. Es müßte also der Parabelanfang und das Intensitätsmaximum wie überhaupt die ganze Intensitätsfolge der Parabel nach größeren Energien verschoben sein.

Die Anlagerung eines ruhenden H-Atoms an ein H_2^+-Ion oder analoge Prozesse kommen aus folgenden Gründen nicht in Frage[1]): Die Erhaltung des Impulses bei einem solchen Stoßprozeß bedingt eine Verminderung der kinetischen Energie auf $^2/_3$ der „normalen". Das bedeutet wieder eine Verschiebung im Verhältnis 2:3, die aber tatsächlich nicht auftritt, ganz abgesehen von der bekannten Schwierigkeit, das restliche Drittel der Energie abzuführen oder zu speichern. Analoges gilt für den Prozeß $H^+ + H_2 \rightarrow H_3^+$ und $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$. Es muß stets auf Grund des Impulssatzes eine deutliche Energieänderung auftreten, und gerade dafür ist beim Experiment kein Anzeichen vorhanden. Kurz, es läßt sich kein Prozeß finden, bei dem die Energieverteilung der H_3^+-Parabel so herauskommt, wie sie tatsächlich durch eine Bildung von H_3^+ in der Entladungsröhre hervorgerufen wird. Der Intensitätsverlauf längs der Parabel ist also auch bei H_3^+ durch den Charakter der normalen Entladung wie bei H_2, O_2 usw. bedingt, und eine nachträgliche Entstehung ist auf Grund des Intensitätsverlaufs auszuschließen.

Noch ein anderes Argument spricht dafür, daß das zur H_3^+-Parabel Veranlassung gebende H_3 nur in der Entladungsröhre entstanden sein kann. Es sind dies die oben erwähnten Bedingungen für die Bildung von H_3^+ in der Entladung. Für die Entstehung von H_3^+ ist ein bestimmter Zustand der Entladungsröhre Bedingung (frisches Glas, Alkali usw.). Falls H_3^+ erst nachträglich im Strahl durch Zerfall oder Anlagerung entstünde, ist nicht einzusehen, warum die Beschaffenheit der Röhre eine solche Rolle spielt.

Aus den angeführten Gründen kann man also nicht nur sagen, daß das gefundene H_3^+ das elektrische Feld in Form irgendwelcher neutraler Teilchen passiert hat, sondern man kann das Ergebnis viel schärfer fassen: *Das* H_3^+ *hat das erste elektrische Feld als neutrales* H_3 *passiert.*

Dieser Befund scheint auf den ersten Blick den eingangs erwähnten neueren Arbeiten von Hiedemann und Schultze sowie auch den theoretischen Erwartungen der Wellenmechanik zu widersprechen. Jedoch kann es sich hier um ein sehr kurzlebiges Zwischenprodukt handeln, das sich jedem chemischen Nachweis bisher entzogen hat, und das überhaupt nur als hochangeregtes Gebilde existiert. Die Theorie verneint ja nur die Möglichkeit eines normalen, unangeregten, neutralen H_3-Moleküls. Der ganze Befund hat eine gewisse Analogie zu der spektroskopischen Auffindung des He_2-Moleküls[2]), das auch theoretisch nicht zu erwarten war.

---

[1]) Ich bin Herrn Prof. J. Franck dankbar für seinen Hinweis auf diesen Fall.

[2]) W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 632, 1919.

Lebensdauer. Für die Lebensdauer des so gefundenen neutralen H_3 läßt sich aus den Versuchsdaten eine untere Grenze angeben. Das Molekül muß mindestens so lange neutral gewesen sein, als es brauchte, um das erste ablenkende Feld zu durchlaufen. Für die langsamsten H_3-Moleküle erhält man auf diese Weise unter unseren Versuchsbedingungen als untere Grenze der Lebensdauer $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ sec. Dieser Wert entspricht ungefähr der normalen Lebensdauer angeregter Moleküle.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode beschrieben, mit der untersucht werden kann, ob im Kanalstrahl festgestellte, positiv oder negativ geladene Teilchen über eine bestimmte Wegstrecke neutral gewesen sind.

2. Mit dieser Methode wird festgestellt, daß im Kanalstrahl neben geladenem H_3 auch neutrales H_3 auftritt.

3. Als untere Grenze für die Lebensdauer des so gefundenen neutralen H_3-Moleküls wird der Wert $3 \cdot 10^{-8}$ sec angegeben.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Rotationsschwingungsbanden des Wasserdampfes zwischen 0,9 und 6,5 μ.

Von **P. Lueg** und **K. Hedfeld** in Bonn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1932.)

Die Rotationsschwingungsbanden des Wasserdampfes bei 9050, 9400 und 11300 Å wurden mit großer Dispersion photographiert und ausgemessen. Aus den ermittelten konstanten Differenzen der Schwingungszahlen werden die drei Trägheitsmomente $A = 3{,}07 \cdot 10^{-40}$, $B = 2{,}13 \cdot 10^{-40}$ und $C = 0{,}97 \cdot 10^{-40}$ und daraus alle Größen des Moleküls berechnet. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit denjenigen früherer Untersuchungen, wie aus den zusammengestellten Tabellen hervorgeht.

Obwohl das langwellige Wasserdampfspektrum sehr häufig untersucht worden ist, liegen die Daten des Wasserdampfmoleküls keineswegs eindeutig fest. Aus diesem Grunde haben wir versucht, durch neue Aufnahmen mit großer Dispersion die jetzt der Photographie zugänglichen Oberschwingungen genauer als bisher zu untersuchen, um dadurch die noch ausstehende endgültige Analyse des Moleküls zu fördern. Die große Zahl der bisher über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten können wir an dieser Stelle unmöglich bringen, sondern zitieren hier nur diejenigen Untersuchungen, deren Ergebnisse von uns zum Vergleich herangezogen worden sind. Im übrigen verweisen wir auf Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. VII, S. 603; Bd. III, S. 343, und Handbuch der Experimentalphysik, Ergänzungswerk, Bd. I, S. 414—415, 1931.

Die Bande bei 9050 Å wurde an dem größten Konkavgitter des Bonner Instituts photographiert. Die Dispersion unserer Aufnahmen, die in erster Ordnung gemacht wurden, beträgt 1,98 Å/mm. Die Bande bei 9400 Å wurde sowohl an dem obenerwähnten Gitter als auch an dem lichtstarken 6,4 m-Konkavgitter (2,6 Å/mm) aufgenommen und ausgemessen. Die weiter von uns untersuchte Bande bei 11300 Å wurde ebenfalls an letztgenanntem Gitter photographiert.

Während die Belichtungszeiten bei den Banden unterhalb 1 μ nur einige Stunden betrugen, dauerten dieselben bei der 1,13 μ-Bande ungefähr einen ganzen Tag, um eine für die Messung ausreichende Schwärzung der bei allen Aufnahmen verwendeten Agfa-Infrarot-Platten mit dem Maximum bei 8550 Å zu erhalten.

Als kontinuierliche Lichtquelle erwies sich eine kleine 35 Watt-Projektionslampe als vollkommen ausreichend.

Der in der Luft enthaltene Wasserdampf genügte, um eine gut meßbare Absorption zu erzielen.

Die Aufnahmen wurden in der üblichen Weise relativ zu internationalen Eisennormalen zweiter bzw. dritter Ordnung ausgemessen, wobei die Intensitäten in der Weise okular geschätzt wurden; daß die Intensität der schwächsten meßbaren Linie mit 0 und die der stärksten mit 10 bezeichnet wurde.

Sämtliche Bandenlinien, insbesondere auch diejenigen der Bande bei 11300 Å waren scharf gezeichnet. Jedoch scheinen einige von ihnen selbst bei der von uns benutzten größten Dispersion noch nicht aufgelöst zu sein, weil sie verhältnismäßig breit sind. Sämtliche Banden wurden auf mehreren Platten gemessen und die Mittelwerte in den folgenden Tabellen aufgeführt. Es zeigte sich dabei, daß unsere Messungen in allen Fällen niemals um mehr als 0,05 Å differierten. Dies bedeutet natürlich eine sehr große Frequenzgenauigkeit, die diejenige der thermischen Messungen um mehr als das Tausendfache übertrifft.

Von der Bande bei 9050 Å wurden 41 Linien, von der bei 9400 Å 139 und von der Bande bei 11300 Å 125 Linien gemessen. Die Frequenzen gelten sämtlich für das Vakuum. In den folgenden Tabellen sind die gemessenen Wellenlängen und Schwingungszahlen enthalten.

Tabelle 1.

Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
1	8948,78	11171,54	5	9079,72	11010,56
2	955,21	163,63	5	081,30	008,62
3	962,17	154,91	10	086,90	001,84
4	965,41	150,93	2	092,52	10995,06
6	971,58	143,25	6	099,83	986,24
2	974,72	139,39	5	105,34	979,36
9	980,44	132,31	8	118,84	963,34
5	986,48	124,75	7	130,55	949,18
8	987,64	123,39	5	132,40	947,02
4	990,74	119,56	9	136,94	941,63
10	991,65	118,33	1?	138,22	940,07
10	999,99	108,07	1	149,72	926,32
8	9003,48	103,63	4	153,02	922,39
4	011,97	093,27	9	155,44	919,52
9	016,79	087,37	1	157,60	916,90
8	022,69	080,12	1	167,83	904,75
9	024,40	078,03	1	169,37	902,85
1	031,46	069,32	5	174,02	897,38
9	069,01	023,55	3	175,40	895,72
9	071,89	020,03	3	176,88	893,94
4	074,24	017,24			

Tabelle 2.

Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
0	9298,94	10751,01	1	9394,89	10641,16
1	301,07	748,47	1	399,06	636,40
2	304,14	745,00	0	402,01	633,10
1	306,88	741,78	1	409,24	624,98
2	308,37	740,04	2	410,50	623,52
5	309,67	738,53	2	417,60	615,51
3	316,35	730,82	1	418,68	614,27
7	317,20	729,90	1	419,81	613,03
5	319,25	727,48	1	420,40	612,35
1	321,28	725,18	1	421,71	610,89
2	323,28	723,88	1	422,19	610,33
2	324,34	721,73	9	426,91	605,04
7	325,56	720,33	9	428,30	603,46
2	328,17	717,24	10	430,70	600,76
1	329,25	715,98	1	433,37	597,73
1	330,88	714,14	1	435,98	594,81
1	331,51	713,45	5	437,79	592,79
1	331,66	713,22	10	440,91	589,29
1	332,05	712,77	4	443,50	586,39
8	333,61	711,04	1	445,97	583,59
5	334,57	709,89	1	448,32	581,01
2	336,31	707,95	1	450,61	578,44
1	337,11	707,03	1	452,88	575,86
2	338,88	704,96	1	454,50	574,08
9	339,55	704,16	10	456,22	572,17
10	342,76	700,49	1	457,57	570,61
2	343,57	699,58	1	458,61	569,49
4	343,80	699,35	10	460,08	567,82
5	344,51	698,55	10	461,33	566,48
10	345,68	697,17	1	463,20	564,35
0	348,75	693,63	1	465,86	561,34
0	350,66	691,46	1	469,58	557,22
0	351,40	690,66	1	470,79	555,87
10	354,54	687,11	1	474,90	551,31
6	357,83	683,35	1	476,10	549,97
6	358,77	682,20	6	480,53	545,08
1	360,03	680,83	10	481,82	543,63
1	361,34	679,35	1	483,49	541,74
3	363,00	677,41	1	485,70	539,30
0	364,97	675,16	1	486,23	538,74
5	365,12	675,02	1	488,46	536,19
6	366,50	673,42	1	491,30	533,08
6	369,54	670,00	1	493,51	530,64
9	371,60	667,61	9	494,42	529,64
1	373,22	665,79	6	497,63	526,09
1	375,33	663,40	9	500,99	522,32
8	377,82	660,56	8	501,79	521,44
1	379,26	658,85	1	506,24	516,57
1	379,90	658,17	1	507,75	514,80
9	381,20	656,70	1	511,35	510,82
1	386,80	650,33	1	511,93	510,26
2	387,74	649,32	1	514,63	507,29
1	388,85	647,96	8	517,16	504,42
1	390,11	646,59	5	519,88	501,44

Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
9	9522,45	10 498,57	0	9578.14	10 437,62
1	525,40	495,37	0	581,36	434,03
1	527,27	493,28	0	589,27	425,43
1	528,41	492,07	0	593,19	421,29
1	528,99	491,41	0	597,46	416,52
1	532,40	487,66	0	599,50	414,36
1	534,46	485,35	0	605,06	408,28
0	535,79	483,92	0	609,40	403,63
1	536,35	483,26	0	615,06	397,46
1	540,92	478,32	0	618,41	393,89
1	542,33	476,78	0	620,85	391,19
9	544,24	474,70	0	622,97	388,92
5	553,65	464,28	0	626,49	385,15
5	557,55	460,01	0	634,04	377,06
5	565,47	451,37	0	636,80	374,04
4	566,90	449,85			

Tabelle 3.

Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
1	11096,33	9009,52	1	11176,60	8944,81
1	099,45	006,98	1	178,66	943,16
1	103,20	003,94	8	180,50	941,69
1	105,78	001,85	6	185,93	937,35
1	109,34	8998,97	1	187,05	936,46
2	111,78	996,99	1	189,31	934,65
1	120,41	990,01	2	190,89	933,39
1	124,39	986,80	1	191,87	932,61
1	127,23	984,50	1	192,69	931,96
1	129,38	982,77	3	197,10	928,44
1	132,78	980,02	10	200,83	925,47
1	134,11	978,94	10	210,33	917,90
1	136,06	977,37	10	216,18	913,25
1	140,30	973,96	1	216,96	912,63
1	144,74	970,38	10	220,93	909,47
8	148,73	967,17	1	222,66	908,10
1	150,40	965,83	10	224,71	906,48
1	151,81	964,70	4	233,03	899,88
1	153,74	963,15	1	233,83	899,25
1	155,15	962,01	8	234,92	898,38
1	156,68	960,79	1	240,88	893,67
1	157,30	960,29	8	250,90	885,74
2	159,43	958,58	3	252,40	884,56
2	160,46	957,75	1	254,33	883,03
2	161,98	956,53	4	255,72	881,94
1	163,44	954,56	4	257,54	880,50
1	165,44	953,76	4	259,08	879,29
1	166,41	952,98	3	270,80	870,06
1	167,22	952,33	1	273,90	869,98
3	169,49	950,51	10	275,49	866,37
3	171,77	948,68	4	282,01	861,24
1	174,45	946,53	1	284,50	859,28

Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
4	11286,77	8857,50	1	11418,60	8755,24
1	289,74	855,17	1	430,07	746,45
1	292,07	853,34	2	434,51	743,06
7	294,18	851,69	1	436,08	741,86
3	298,67	848,17	8	440,12	738,77
3	318,06	833,01	1	442,63	736,85
3	321,41	830,40	1	444,25	735,62
2	325,89	826,91	2	446,81	733,67
1	326,90	826,12	1	449,14	731,89
3	329,53	824,07	2	451,43	730,14
3	332,58	821,70	1	454,89	727,51
1	335,21	819,65	1	455,71	726,88
7	337,89	817,57	2	456,37	726,38
1	340,68	815,40	1	457,50	725,52
1	341,86	814,47	1	458,40	724,83
6	343,66	813,08	1	461,60	722,40
6	344,97	812,07	4	463,46	721,06
10	346,16	811,14	1	464,92	719,87
2	348,51	809,32	1	465,54	719,39
5	349,39	808,64	2	467,32	718,04
8	357,80	802,11	1	470,25	715,81
1	361,91	798,92	1	472,37	714,20
1	367,39	794,68	1	483,10	706,06
1	369,68	792,91	3	484,96	704,65
1	373,44	790,01	1	490,30	700,61
1	374,46	789,22	1	492,45	698,98
8	382,16	783,27	4	494,92	697,11
1	383,10	782,55	4	517,00	680,44
1	402,32	767,74	1	520,08	678,12
3	405,74	765,11	1	522,94	675,96
2	411,85	760,42			

Mit unseren Ergebnissen vergleichbare Messungen dieser Banden sind uns nicht bekannt. Um einen für die Analyse notwendigen guten Überblick über alle bisher bekannten Rotationsschwingungsbanden zu erhalten, haben wir in der folgenden Fig. 1 die Frequenzen aller bisher bekannten Rotationsschwingungsbanden des Wasserdampfes nach den Angaben von Hettner[1]) sowie Sleator und Phelps[2])[3]) graphisch dargestellt, wobei natürlich immer derselbe Frequenzmaßstab gewählt wurde.

Wie man aus Fig. 1 sieht, ist das Rotationsschwingungsspektrum sehr kompliziert. Aus diesem Grunde ist es bis heute noch nicht gelungen, die Eigenfrequenzen des Moleküls eindeutig festzulegen. Während Hett-.

[1]) G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 476–496, 545–560, 1918.

[2]) W. W. Sleator u. E. R. Phelps, Astrophys. Journ. **62**, 28–48, 1925.

[3]) Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist uns eine neue Arbeit von Plyler und Sleator (Phys. Rev. **37**, 1493—1507, 1931) zugänglich geworden, die wir hier jedoch nicht mehr berücksichtigen, da sie nur weitere Messungen enthält, die unsere Analyse nicht wesentlich ändern würden.

ner[1]) und Bailey[2]) die beiden stark hervortretenden Banden bei 6,26 und 2,66 μ als Eigenfrequenzen angeben und damit das ganze Rotationsspektrum einordnen, benutzt Mecke[3])[4]) außer diesen beiden Eigenfrequenzen noch eine

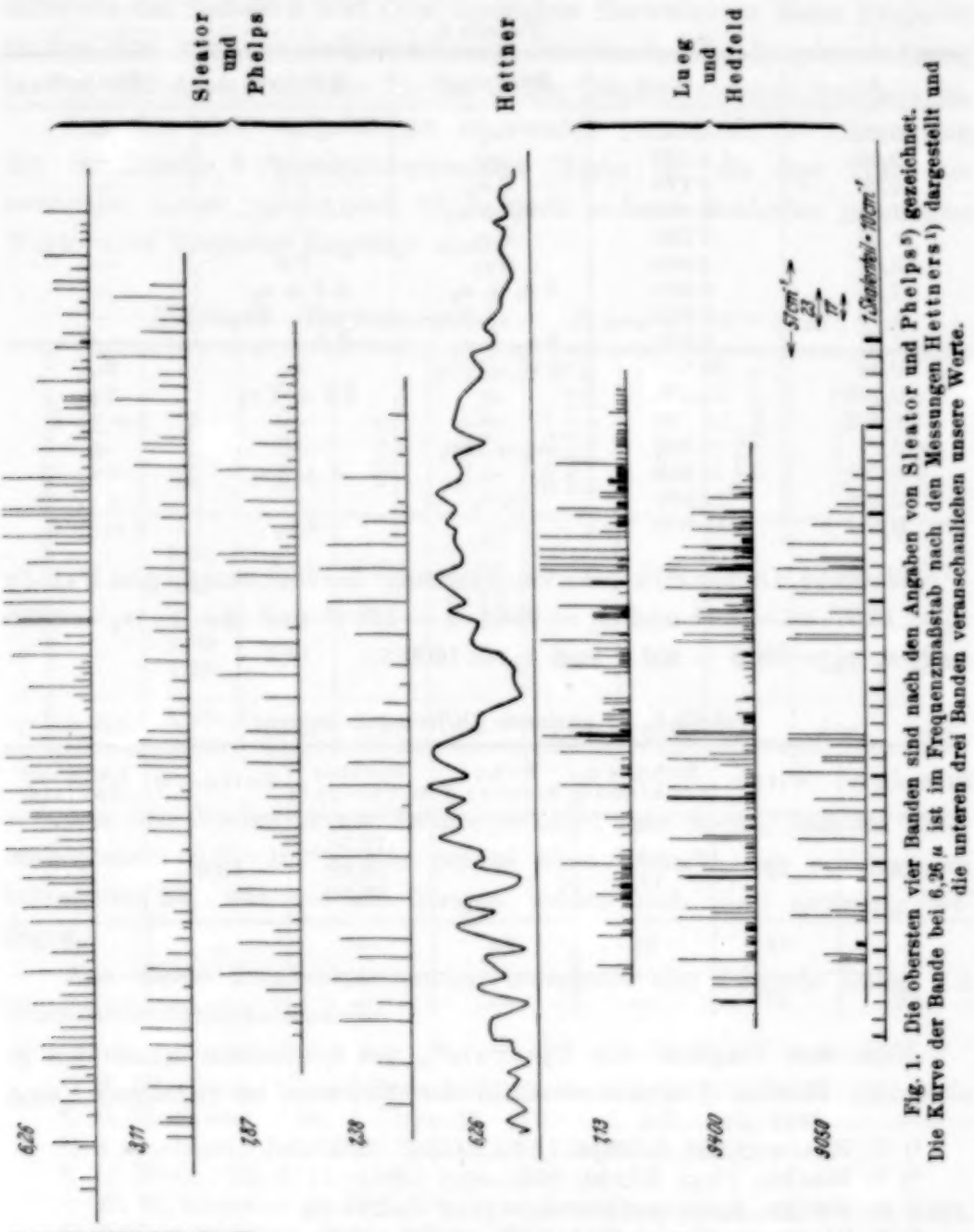


Fig. 1. Die obersten vier Banden sind nach den Angaben von Sleator und Phelps[5]) gezeichnet. Die Kurve der Bande bei 6,26 μ ist im Frequenzmaßstab nach den Messungen Hettners[1]) dargestellt und die unteren drei Banden veranschaulichen unsere Werte.

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **1**, 345—354, 1920.
[2]) C. R. Bailey, Trans. Farad. **26**, 203—211 und 213—215, 1930.
[3]) R. Mecke, Phys. ZS. **30**, 907—910, 1929.
[4]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 23—58.
[5]) W. W. Sleator u. E. R. Phelps, Astrophys. Journ. **62**, 28—48, 1925.

dritte zur Einordnung. Die Eigenfrequenz ν_1 (6,26 μ) bezeichnet Mecke mit δ und nimmt für Hettner und Baileys ν_2 (2,66 μ) zwei Eigenfrequenzen ν_1 und ν_2 an, wie folgende Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4.

μ	ν	Hettner[1])	Mecke[2])	Mecke[3])
6,26	1 600	ν_1	δ	—
2,66	3 760	ν_2	(ν_1) ν_2	—
3,25	3 170	$2\,\nu_3$	$2\,\delta$	—
1,87	5 350	$\nu_1 + \nu_2$	$\delta + \nu_2$	—
1,37	7 300	$2\,\nu_2$	$2\,\nu_2$	—
$2{,}00_{85}$	4 980	$3\,\nu_1$	$3\,\delta$	—
1,46	6 850	$2\,\nu_1 + \nu_2$	$2\,\delta + \nu_2$	—
1,13	8 850	$\nu_1 + 2\,\nu_2$	$\delta + 2\,\nu_2$	—
1,16	8 620	$3\,\nu_1 + \nu_2$	$3\,\delta + \nu_2$	—
0,94	10 600	$2\,\nu_1 + 2\,\nu_2$	—	$3\,\nu_1$
0,905	11 000	—	$2\,\delta + 2\,\nu_2$	$3\,\nu_2$
0,823	12 150	—	—	$3\,\nu_1 + \delta$
0,77	13 000	$\nu_1 + 3\,\nu_2$	—	—
0,722	13 850	—	$\delta + 3\,\nu_2$	$4\,\nu_1$
0,696	14 500	$4\,\nu_2$	—	$4\,\nu_2$
0,653	15 300	—	$4\,\nu_2$	$4\,\nu_1 + \delta$

Während Hettner[1]) keine „Verstimmung" berücksichtigt, gibt Bailey $\nu_1 = 16{,}07 \cdot v - 11\,v^2$ und $\nu_2 = 3864 \cdot v - 123\,v^2$ und Mecke $\nu_1 = 3830 - 95\,n$, $\nu_2 = 3950 - 100\,n$ und $\nu_3 = 1600$.

Tabelle 5. Konstante Differenzen in cm^{-1}.

Bjerrum[4])	Witt[5])	Rubens u. Ashkinas[6])	Neunhoeffer[7])	Sleator u. Phelps[8])	Hettner[9])	Lueg und Hedfeld
17,3	18	14 17,3	—	18,38 18,28 17,51	13,3	17
—	24	21	24	—	—	23
56	57	—	—	—	—	57

Nach dem Vorgehen von Bjerrum[4]), aus konstanten Abständen in ultraroten Banden Trägheitsmomente der Moleküle zu berechnen, sind

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **1**, 345—354, 1920.
[2]) R. Mecke, Phys. ZS. **30**, 907—910, 1929.
[3]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 23—58.
[4]) N. Bjerrum, Nernst-Festschrift, Halle a. d. S. 1912, S. 31—81.
[5]) H. Witt, ZS. f. Phys. **28**, 249—255, 1924.
[6]) H. Rubens u. E. Ashkinas, Wied. Ann. **64**, 584; **65**, 241, 1898.
[7]) M. Neunhoeffer, Ann. d. Phys. **2**, 334—349, 1929.
[8]) W. W. Sleator u. E. R. Phelps, Astrophys. Journ. **62**, 28—48, 1925.
[9]) G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 476—496, 545—560, 1918.

auch für Wasserdampf eine Reihe von Untersuchungen gemacht worden, deren Ergebnisse in Tabelle 5 zusammengestellt sind.

Aus der guten Übereinstimmung der dritten konstanten Frequenzdifferenz der Tabelle 5 und dem deutlichen Hervortreten dieser Frequenz in den drei von uns aufgenommenen Banden (s. Fig. 1) geht eindeutig hervor, daß diese Frequenz für das dritte Trägheitsmoment gesichert ist.

Aus den oben aufgeführten konstanten Frequenzen berechnen sich die in Tabelle 6 zusammengestellten Werte für die drei Trägheitsmomente, denen jedoch noch einige nach anderen Methoden gewonnene Werte zum Vergleich beigefügt sind.

Tabelle 6. Trägheitsmomente A, B und C . 10^{-40} g cm^2.

	Bjerrum[1]	Hettner[2]	Eucken[3]	Witt[4]	Sleator u. Phelps[5]	Hund[6] nach Jona[7] u. Smyth[8]	Mecke[9]	Neunhoeffer[10]	Bailey[11]	Lueg und Hedfeld
A	—	3,94 2,21	3,2	3,07	3,157 3,024 3,013	3,20	2,8	—	2,91	3,07
B	—	1,99 1,25	2,29	2,31	—	2,12	1,8	2,3	1,91	2,13
C	0,975	1,95 0,96	0,975	0,97	—	1,08	0,98	—	0,97	0,97

Aus den Werten dieser Tabelle erkennt man leicht, daß das Trägheitsmoment $0{,}97 \cdot 10^{-40}$, wie bereits oben bemerkt, als gesichert zu betrachten ist, während die übrigen beiden noch nicht eindeutig festliegen.

Aus diesen Trägheitsmomenten berechnen sich folgende Daten des Wasserdampfmolekülmodells.

---

[1]) N. Bjerrum, Nernst-Festschrift, Halle a. d. S. 1912, S. 31—81.
[2]) G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 476—496, 545—560, 1918.
[3]) A. Eucken, Jahrb. d. Radiakt. **16**, 361—411, 1920.
[4]) H. Witt, ZS. f. Phys. **28**, 249—255, 1924.
[5]) W. W. Sleator u. E. R. Phelps, Astrophys. Journ. **62**, 28—48, 1925.
[6]) F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81—106, 1925.
[7]) M. Jona, Phys. ZS. **20**, 14, 1919.
[8]) P. Smyth, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2151, 1924.
[9]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 23—58.
[10]) M. Neunhoeffer, Ann. d. Phys. **2**, 334—349, 1929.
[11]) C. R. Bailey, Trans. Farad. **26**, 203—211 und 213—215, 1930.

Tabelle 7. Werte des Molekülmodells.
(Die Abstände sind mit 10^{-8} zu multiplizieren.)

Bezeichnung nach Fig. 2	Hettner[1])	Hund[2]) nach den Werten von Eucken[3])	Hund[2]) nach Jona[4]) und Smyth[5])	Eucken[3])	Mecke[6])	Mecke[7])	Bailey[8])	Lueg und Hedfeld
r_1	1,08	—	—	—	—	—	—	0,946
r_2	0,092	—	—	—	—	—	—	0,0633
s	—	1,03 spitz 1,01 stumpf $\measuredangle$ = Dreieck	1,02	1	0,86	0,94	0,96	0,98
a	—	1,09 spitz 1,65 stumpf $\measuredangle$ = Dreieck	1,12	—	1,28	1,43	1,52	1,6
$\gamma/2$	—	—	33,3°	55°	48°	—	—	54° 30′
h	—	—	—	—	0,58	—	0,58	0,57

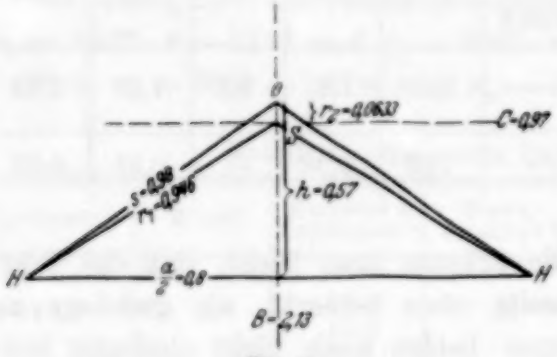


Fig. 2.

Diese Werte beziehen sich auf das nach den von uns berechneten Moleküldaten gezeichnete Modell der Fig. 2.

Das Modell scheint wegen der verhältnismäßig guten Übereinstimmung mit früheren Angaben ziemlich festzuliegen, während jedoch für eine restlose Deutung des Spektrums noch weitere Untersuchungen notwendig sein werden.

Für die Durchführung dieser Arbeit standen Mittel der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

[1]) G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 476—496, 545—560, 1918.
[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81—106, 1925.
[3]) A. Eucken, Jahrb. f. Radioakt. **16**, 361—411, 1920.
[4]) M. Jona, Phys. ZS. **20**, 14, 1919.
[5]) P. Smyth, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2151, 1924.
[6]) R. Mecke, Phys. ZS. **30**, 907—910, 1929.
[7]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 23—58.
[8]) C. R. Bailey, Trans. Farad. **26**, 203—211 und 213—215, 1930.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XVI.

Untersuchungen über die Supraleitfähigkeit von Carbiden, Nitriden, Boriden und Siliciden.

Von **W. Meissner, H. Franz** und **H. Westerhoff** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1932.)

Herkunft der untersuchten Substanzen. Widerstand von Titan-, Hafnium-, Zirkon-, Tantal- und Eisencarbid. Widerstand von Titan- und Zirkonnitrid. Widerstand von Hafnium-, Titan- und Zirkonborid. Widerstand von Tantalsilicid sowie der Grenzmischkristalle Fe—Si und Ni—Si.

Nach Untersuchungen von W. Meissner und H. Franz[1]) wird eine größere Zahl von Carbiden und Nitriden der Schwermetalle supraleitend. Die damals untersuchten Proben waren hochgesinterte und teilweise geschmolzene Körper, die von Herrn Dr. Friederich (Osram-Gesellschaft) zur Verfügung gestellt waren und meist einen hohen Restwiderstand hatten.

Von den Herren Prof. Pirani und Dr. Moers von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung wurden uns in der Zwischenzeit freundlicherweise verschiedene Carbide, Nitride, Boride und ein Silicid zur Verfügung gestellt, die nach einem anderen als dem von Herrn Dr. Friederich benutzten Verfahren, nämlich dem Aufwachsverfahren[2]) hergestellt sind.

Bei dieser Methode wird aus einer Gasphase, die aus einem Gemisch des Metallhalogenids mit einer Wasserstoffverbindung des Metalloids und freiem Wasserstoff besteht, die gewünschte Metallverbindung durch Reaktion an einem glühenden Wolframfaden auf diesen niedergeschlagen. Die so hergestellten Verbindungen waren teilweise Einkristalldrähte und nach dem Restwiderstand zu urteilen bis auf wenige Ausnahmen sehr rein. Sie waren dünn und leicht zerbrechlich und wurden nach den schon früher beschriebenen Methoden[3]) montiert und auf den Widerstand hin untersucht. Einige Verbindungen wurden im Kältelaboratorium hergestellt; die jeweils benutzte Methode ist bei den einzelnen Substanzen weiter unten angegeben.

[1]) W. Meissner u. H. Franz, ZS. f. Phys. **65**, 30—54, 1930.
[2]) C. Agte u. K. Moers, ZS. f. anorg. Chem. **198**, 233, 1931.
[3]) W. Meissner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. (5) **7**, 767, 1930; W. Meissner, u. H. Franz, ZS. f. Phys. **65**, 30—54, 1930.

Die Messung der Temperaturen zwischen 20,4 und 4,2° abs. geschah mit Hilfe eines geeichten Blei- bzw. Konstantanwiderstandes. Die Temperaturen unter 4,2° abs. wurden aus dem Heliumdampfdruck und der neuen Leidener Dampfdruckkurve[1]) ermittelt. Eine vorläufige Mitteilung über einen Teil der Ergebnisse hat der eine von uns[2]) bereits an anderer Stelle bei der Wiedergabe eines Vortrags über den Stand der Forschung über die Supraleitfähigkeit gemacht. Im folgenden sind die sämtlichen Resultate ausführlich dargelegt.

I. Messungen an Carbiden.

1. Titancarbid 2. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. In derselben bedeutet R den Widerstand bei

Tabelle 1. Titancarbid 2.

Temperatur ° abs.	Helium-Dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
78		0,210	0,048
20,4		$0{,}045_5$	
4,22	754	$0{,}044_6$	0,019
2,57	90	$0{,}044_5$	0,019
1,71	10	$0{,}044_8$	0,0087
1,34	1,9	$0{,}044_7$	0,0016
1,33	1,8	$0{,}044_8$	0,0087
1,31	1,6	$0{,}044_5$	0,0028

R_0 bei 273,16° abs. $9{,}60 \cdot 10^{-2}\ \Omega$.

der Meßtemperatur, R_0 den bei 0° C. Der Kristalldraht wurde bis herunter zu 1,31° abs. nicht supraleitend, trotz des sehr kleinen auf große Reinheit hindeutenden Restwiderstandes in tiefsten Temperaturen. Der Wert $r = 0{,}044_5$ bei 1,31° abs. ist sehr viel geringer als der früher gemessene Wert[3]) $r = 0{,}94$ an einem gesinterten Titancarbid. Die letztere Probe zeigte bei 1,15° abs. einen steilen Abfall. Völlige Supraleitfähigkeit tritt zweifellos erst etwas unterhalb 1,15° abs. ein. Der r-Wert des Kristalldrahtes ist auch wesentlich kleiner als der des bisher untersuchten reinsten Titaneinkristalls, dessen Widerstand bei 1,8° abs. 0,1018 von dem bei 0° C betrug. Reines Titan wird bei 1,78° abs. supraleitend. Titancarbid hat also einen Sprungpunkt, der zweifellos unter dem des reinen Metalls liegt — im Gegensatz zu dem Verhalten der anderen untersuchten Carbide, die durchweg eine höhere Sprungtemperatur haben als das reine Metall.

[1]) W. H. Keesom, S. Weber u. G. Norgaard bzw. G. Schmidt, Comm. Leiden Nr. 202b, S. 11; Nr. 202c, S. 25, 1929.
[2]) W. Meissner, Metallwirtsch. **10**, 289 u. 310, 1931.
[3]) W. Meissner u. H. Franz, ZS. f. Phys. **65**, 43, 1930.

2. Hafniumcarbid. Dieser Kristalldraht wird bis herab zu 1,23° abs. nicht supraleitend. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2. Hafniumcarbid.

Temperatur ° abs.	Helium-Dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
78		0,429	
20,4		$0{,}239_7$	
4,22	753,6	0,222	0,0070
4,23	763,5	0,224	0,051
2,13	36,0	$0{,}220_6$	0,0070
1,23	1,0	$0{,}222_6$	0,051

R_0 bei 273,16° abs. $1{,}36 \cdot 10^{-1}\ \Omega$.

3. Zirkoncarbid. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen an diesem Kristalldraht enthalten Tabelle 3 und Fig. 1. Danach wird Zirkoncarbid

Tabelle 3. Zirkoncarbid.

Temperatur ° abs.	Helium-Dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
78		0,355	
20,4		0,181	
4,21	753,6	0,177	$0{,}007_1$
4,09	677,9	0,178	
4,01	631,0	0,173	
3,94	588,1	0,164	
3,87	552,3	0,155	
3,80	508,4	0,120	
3,77	486,5	$9{,}3 \cdot 10^{-2}$	
3,68	438,6	$6{,}1 \cdot 10^{-2}$	
3,59	398,7	$4{,}1_6 \cdot 10^{-2}$	
3,53	373,8	$2{,}9 \cdot 10^{-2}$	
3,45	338,9	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	
3,40	319,0	$9{,}7 \cdot 10^{-3}$	
3,36	304,1	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	
3,29	278,2	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	
3,26	266,7	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	
3,21	249,3	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	
3,14	227,3	$8{,}9 \cdot 10^{-4}$	
3,02	189,4	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	
2,95	170	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$	
2,86	146	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$	
2,69	110	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$	
2,63	99	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$	
2,52	82	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	
2,40	65	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	
2,26	48	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	
2,26	48	$5 \cdot 10^{-5}$	
2,13	36	$< 1 \cdot 10^{-6}$	

R_0 bei 273,16° abs. $7{,}95 \cdot 10^{-2}\ \Omega$.

zwischen 4,1 und 2,1° abs. supraleitend. Ein steiler Abfall bis auf einen sehr kleinen Restwiderstand von $8 \cdot 10^{-4}\ R_0$ findet zwischen 4,1 und 3,1° abs. statt. Zweifellos ist die Probe noch nicht sehr rein. Vielleicht sind bei ihr reine Zirkoncarbidkristalle von einer Schicht umgeben, die erst bei tieferer Temperatur supraleitend wird.

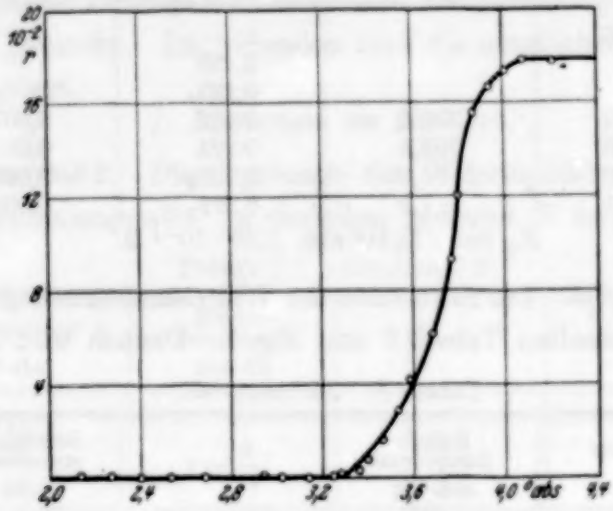


Fig. 1. Sprungkurve von Zirkoncarbid.

4. Tantalcarbid 2. Der Kristalldraht hat nach Tabelle 4 einen höheren Restwiderstand als die früher untersuchte Probe, die zwischen 9,5 und 9,3° abs. supraleitend wurde und einen Restwiderstand von 0,35 R_0 hatte. Auch das Sprungintervall ist größer als bei der ersten Probe und liegt zwischen 9,5 und 7,6° abs. Dies ist durch den hohen Restwiderstand erklärlich; doch ist dabei zu bedenken, daß oberhalb 4,2° abs. durch die Art der Meßmethode die Grenzen des Sprungintervalls infolge von Temperaturdifferenzen im Heliumgas eine gewisse Unsicherheit haben können.

Tabelle 4. Tantalcarbid 2.

Temperatur ϑ abs.	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16	1	
78	0,906	0,035
20,4	0,984	
~ 9,5	0,96, Wdst. fällt	
~ 7,6	0,000	

R_0 bei 273,16° abs. $1{,}91 \cdot 10^{-1}\ \Omega$.

5. Eisencarbid. Von Herrn Geh. Reg.-Rat Schenck war uns Fe_3C-Pulver zur Verfügung gestellt worden. Das Pulver wurde zu einem Stäbchen

gepreßt, aber nicht gesintert, um eine Zersetzung zu vermeiden. Supraleitfähigkeit trat nicht ein, wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist.

Tabelle 5. Eisencarbid.

Temperatur ° abs.	Helium-Dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
77,66		$0{,}426_9$	
20,43		$0{,}314_8$	
4,22	761,9	0,345	0,0072
1,28	1,4	0,350	

R_0 bei 273,16° abs. $2{,}48 \cdot 10^{-2}\ \Omega$.

II. Messungen an Nitriden.

1. Titannitrid 2. Wie aus den in Tabelle 6 und Fig. 2 dargestellten Ergebnissen der Widerstandsmessungen hervorgeht, hat der untersuchte Kristalldraht beim Übergang zur Supraleitfähigkeit einen doppelten Sprung, wie er bei der früher untersuchten Probe[1]) ebenfalls gefunden wurde. Bei dem früher geprüften gesinterten Nitrid fällt der Widerstand zwischen 4,2 und 2,6° abs. von 0,9 R_0 auf 0,4 R_0 und wird erst nach einem weiteren steilen Abfall bei 1,6, bei 1,2° abs. völlig supraleitend. Bei der jetzt unter-

Tabelle 6. Titannitrid 2.

Nr.	Temperatur ° abs.	Helium-Dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
1	273,16		1	
2	78		0,229	
3	6,0		0,109, Wdst. fällt	0,078
4	5,25		$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	
5	5,45		$8{,}8 \cdot 10^{-3}$	
6	5,60		0,10	
7	4,61	1064	$4 \cdot 10^{-3}$	0,019
8	4,27	790	$3 \cdot 10^{-3}$	0,067
9	2,12	35	$4 \cdot 10^{-3}$	0,019
10	1,34	1,9	$< 1 \cdot 10^{-5}$	

R_0 bei 273,16° abs. $2{,}45 \cdot 10^{-2}\ \Omega$ für Beobachtung Nr. 1—6.
R_0 „ 273,16° „ $3{,}50 \cdot 10^{-2}\ \Omega$ „ „ „ 7—10.

suchten Probe liegt der erste Sprung höher und findet in einem kleineren Intervall statt. Der Widerstand fällt zwischen 6 und 5,3° abs. von 0,10 R_0

[1]) W. Meissner u. H. Franz, ZS. f. Phys. **65**, 34, 1930.

auf ungefähr $4 \cdot 10^{-3}\, R_0$ und verschwindet vollkommen erst bei 1,34° abs. Bei beiden Proben bildet das Nitrid offenbar keine durchgehende Phase, sondern muß von einer zweiten Phase umgeben sein, die anscheinend aus reinem Titan besteht, da ihr Sprungpunkt dem des Titans entspricht.

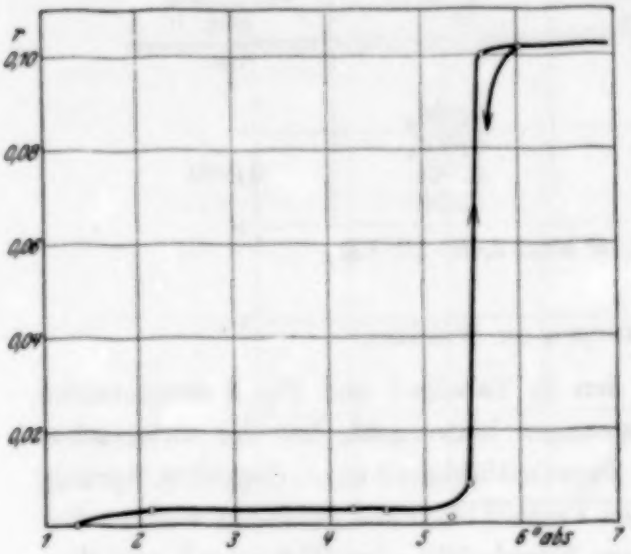


Fig. 2.
Sprungkurve von Titannitrid 2.

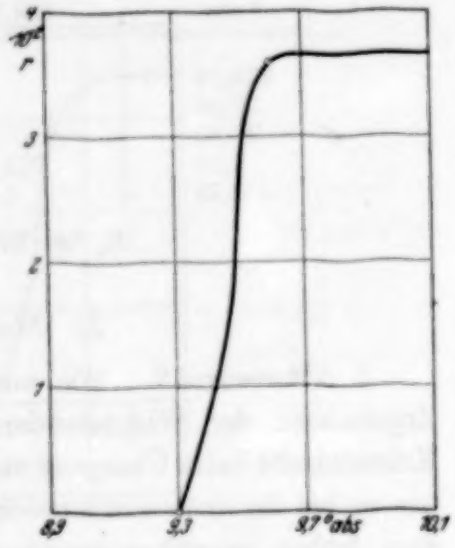


Fig. 3.
Sprungkurve von Zirkonnitrid 2.

2. Zirkonnitrid 2. Dieser Kristalldraht hat einen bedeutend kleineren Restwiderstand als die früher untersuchte gesinterte Probe. Wie aus den in Tabelle 7 und Fig. 3 dargestellten Ergebnissen hervorgeht, liegt der Sprungpunkt bei ungefähr 9,45° abs. Die Übergangskurve liegt in einem sehr kleinen Temperaturintervall. Das Sprungintervall des früher untersuchten Nitrids dagegen war 7,8 bis 3,2° abs.; der Widerstand vor dem Sprung war sehr hoch, nämlich 0,85 R_0.

Tabelle 7. Zirkonnitrid 2.

Nr.	Temperatur ° abs.	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
1	273,16	1	
2	78	0,170	
3	20,4	0,087	
4	9,6	0,037, Wdst. fällt	0.0078
5	9,3	0,000	

R_0 bei 273,16° abs. $3{,}80 \cdot 10^{-2}\,\Omega$ für Beobachtung Nr. 1—3.
R_0 „ 273,16° abs. $6{,}80 \cdot 10^{-2}\,\Omega$ „ „ „ 4—5.

III. Messungen an Boriden.

1. und 2. Hafniumborid und Titanborid. Bei beiden Kristalldrähten trat bis herab zu 1,26° abs. keine Supraleitfähigkeit ein. Der Restwiderstand des Hafniumborids ist recht klein. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengefaßt.

Tabelle 8. Hafniumborid.

Temperatur ° abs.	Helium-Dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
78,0		$0{,}167_5$	
20,4		0,0778	
4,25	779,3	0,0817	0,10
1,26	1,2	0,081	

R_0 bei 273,16° abs. $1{,}18_6 \cdot 10^{-2}\ \Omega$.

Tabelle 9. Titanborid.

Temperatur ° abs.	Helium-Dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
78,0		0,405	
20,4		0,280	
4,25	779,3	0,272	0,010
1,26	1,2	0,272	

R_0 bei 273,16° abs. $6{,}633 \cdot 10^{-2}\ \Omega$.

Tabelle 10. Zirkonborid.

Temperatur ° abs.	Helium-Dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
78		$8{,}66 \cdot 10^{-2}$	
20,40		$4{,}21 \cdot 10^{-2}$	
4,25	779,3	$4{,}17 \cdot 10^{-2}$	0,105
3,37	306	$4{,}0_3 \cdot 10^{-2}$	
3,27	270	$4{,}0_3 \cdot 10^{-2}$	
3,25	261	$3{,}9_9 \cdot 10^{-2}$	
3,20	245	$3{,}8_7 \cdot 10^{-2}$	
3,18	240	$3{,}7_9 \cdot 10^{-2}$	
3,15	229	$3{,}7_0 \cdot 10^{-2}$	
3,12	220	$3{,}5_4 \cdot 10^{-2}$	
3,09	210	$2{,}8_9 \cdot 10^{-2}$	
3,05	197	$2{,}0_0 \cdot 10^{-2}$	
3,03	190	$1{,}2_6 \cdot 10^{-2}$	
2,98	178	$4 \cdot 10^{-3}$	
2,95	170	$8 \cdot 10^{-4}$	
2,92	160	$5 \cdot 10^{-4}$	
2,88	150	$4 \cdot 10^{-5}$	
2,82	136	$< 7 \cdot 10^{-7}$	

R_0 bei 273,16° abs. $1{,}200 \cdot 10^{-2}\ \Omega$.

3. Zirkonborid. Nach den in Tabelle 10 und Fig. 4 wiedergegebenen Messungsergebnissen wird Zirkonborid zwischen 3,2 und 2,82° abs. supraleitend. Der Widerstand vor dem Sprung beträgt nur $3{,}8 \cdot 10^{-2}\ R_0$. Die Sprungtemperatur liegt nur wenig tiefer als die des Zirkoncarbids, aber erheblich unterhalb der Sprungtemperatur des reinen Zirkonnitrids.

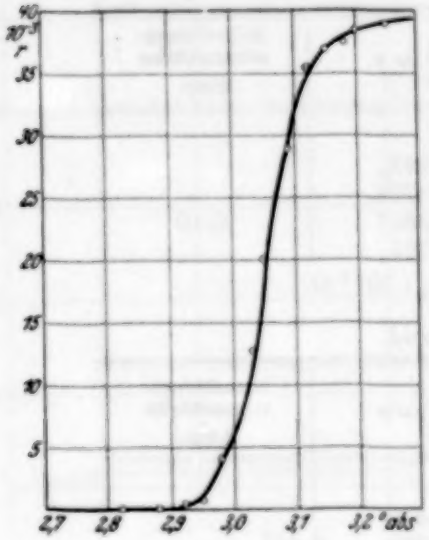


Fig. 4.
Sprungkurve von Zirkonborid.

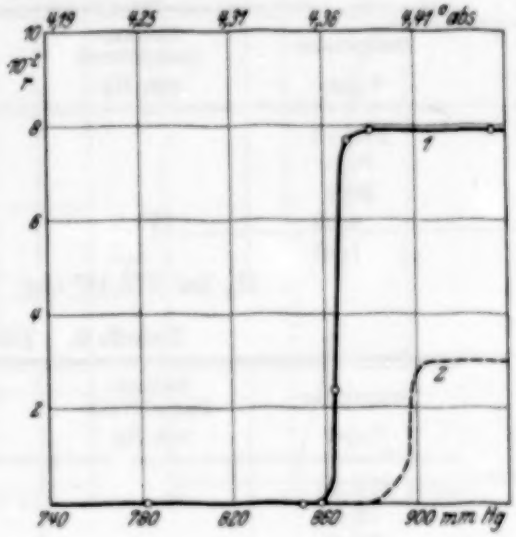


Fig. 5.
Sprungkurven von Tantalsilicid (1) und Tantal (2).

IV. Messungen an Siliciden.

1. Tantalsilicid. Aus den in Tabelle 11 und Fig. 5 eingetragenen Meßresultaten ist zu erkennen, daß Tantalsilicid bei 4,25° abs. supraleitend wird. Die Sprungtemperatur liegt etwas unterhalb der des reinen Tantals, dessen

Tabelle 11. Tantalsilicid.

Temperatur ° abs.	Helium-Dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
78		0,251	
20,4		0,0947	
4,45	934	$0{,}079_9$	0,10
4,39	880	$0{,}079_9$	
4,37	864	0,024	
4,36	858	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	
4,38	870	0,077	
4,25	781	$< 3 \cdot 10^{-6}$	

R_0 bei 273,16° abs. $3{,}03 \cdot 10^{-3}\ \Omega$.

Sprungkurve in Fig. 5 gestrichelt eingezeichnet ist. Der steile Abfall spricht dafür, daß eine reine Verbindung und kein Mischkristall vorliegt, da bei Mischkristallen meist ein breiteres Sprungintervall beobachtet wird. Zusatz von Silicium erniedrigt im Gegensatz zu dem Einfluß von C und N den Sprungpunkt von Tantal.

2. und 3. Mischkristalle Fe—Si *und* Ni—Si. Die Ergebnisse der Messungen an zwei Grenzmischkristallen von Fe bzw. Ni mit 28 bzw. 17 At.-% Silicium sind in den Tabellen 12 und 13 zusammengefaßt. Beide Legierungen werden nicht supraleitend.

Tabelle 12. Mischkristall Eisen—Silicium mit 28 At.-% Si.

Temperatur ° abs.	Helium-Dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
78		$0{,}584_5$	
20,4		$0{,}421_7$	
4,23	761,8	0,420	0,04
1,30	1,5	0,421	

R_0 bei 273,16° abs. $3{,}36 \cdot 10^{-1}\,\Omega$.

Tabelle 13. Mischkristall Nickel—Silicium mit 17 At.-% Si.

Temperatur ° abs.	Helium-Dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
78		0,228	
4,23	761,8	0,132	0,04
1,30	1,5	0,135	

R_0 bei 273,16° abs. $1{,}46 \cdot 10^{-2}\,\Omega$.

Ihre Herstellung im Kältelaboratorium geschah folgendermaßen: Ein reiner Ni- bzw. Fe-Draht von 0,3 mm Durchmesser wird in einer Gasatmosphäre von $SiCl_4$ und H_2 auf 950 bis 1000° C erhitzt. Die chemische Umsetzung vollzieht sich an der glühenden Metalloberfläche. Das frei werdende Silicium diffundiert in das Metall hinein bis zu einer Konzentration, die dem Grenzmischkristall entspricht. Durch Widerstandsmessungen während des Erhitzens und Wägungen vor und nach dem Erhitzen wurde der Siliciumgehalt des Metalldrahtes verfolgt und bestimmt.

Zusammenfassung.

Es wurden mehrere Carbide, Nitride, Boride und Silicide bis herab zu 1,2° abs. auf ihren elektrischen Widerstand hin untersucht. Die nach einem besonderen Verfahren hergestellten und teilweise von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung zur Verfügung gestellten Proben waren nach dem Restwiderstand zu urteilen bis auf wenige Ausnahmen sehr rein. Außer den Carbiden und Nitriden der Schwermetalle werden auch Silicide und Boride supraleitend; doch liegt die Sprungtemperatur der Boride und Silicide tiefer als die der Carbide und Nitride desselben Metalls.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir zu großem Dank dafür verpflichtet, daß sie zweien von uns das Arbeiten im Kältelaboratorium ermöglichte.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Über sprunghafte Translation von Zinkkristallen.

Von **E. Schmid** und **M. A. Valouch** in Berlin-Dahlem.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1932.)

Bei der Dehnung reiner Zinkkristalle wird im Bereich kleiner Verformungen ein sprunghafter Verlauf der Translation beobachtet, der als eine Erholungswirkung aufgefaßt wird. Bedeutung des Reinheitsgrades für die kritische Schubspannung.

Im nachfolgenden wird eine Reihe von Versuchen beschrieben, die einen bisher nur wenig erörterten Zug der Kristalltranslation, einen unstetigen Verlauf im Bereich kleiner Verformungen, betreffen. Die ersten diesbezüglichen Beobachtungen dürften von J. W. Obreimow und L. W. Schubnikoff[1]) stammen, die optisch das plötzliche Auftreten von Translationsstreifen bei der plastischen Verformung von *Steinsalz*kristallen feststellten. M. Classen-Nekludowa[2]) untersuchte die Abscherung von *Steinsalz*- und *Messing*kristallen und von vielkristallinem *Messing* und *Aluminium*. Auch sie fand in gewissen Temperaturgebieten eine sprungartige Deformation, die jedoch [vgl. hierzu auch N. Dawidenkow[3])] von Rekristallisation begleitet war und jedenfalls nicht eindeutig dem einfachen Translationsvorgang zugeschrieben werden kann. Bei Fließversuchen an vorgereckten *Zink*kristallen beobachtete schließlich E. Orowan[4]) das regelmäßige Auftreten sprungartiger Verlängerungen von der Größe einiger μ.

Unsere eigenen Versuche betreffen ebenfalls *Zink*kristalle, die wir jedoch im gewöhnlichen Zugversuch untersuchten.

1. Kristallmaterial. Das Ausgangsmaterial unserer Kristalle war Zink-„Kahlbaum", das durch einmalige Destillation in einem Vakuum von etwa 10^{-4} cm Hg weiter gereinigt worden war. Die Destillation wurde in einem zylindrischen Gefäß aus Jenaer Geräteglas durchgeführt; ihre Dauer betrug in der Regel etwa 50 Stunden bei einer Überhitzung des Metalls um 30° über den Schmelzpunkt. Zur Kristallzüchtung wurde ausschließlich die mittlere Fraktion benutzt, die sich in großen Kristallen oberhalb der

[1]) J. W. Obreimow u. L. W. Schubnikoff, ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927.
[2]) M. Classen-Nekludowa, ebenda **55**, 555, 1929.
[3]) N. Dawidenkow, ebenda **61**, 46, 1930.
[4]) E. Orowan, Diplom-Arbeit Technische Hochschule Berlin 1929.

Schmelze an den Gefäßwänden niederschlug[1]). Sie ließ sich leicht sowohl von der an den kälteren Teilen des Schmelzgefäßes abgeschiedenen cadmiumreichen (ersten) Fraktion, wie vom bleireichen Rückstand trennen. Der Anteil an der mittleren Fraktion betrug rund 20% des Einsatzes.

Die Bestimmung der Verunreinigungen im Metall erfolgte nach dem polarographischen Verfahren von J. Heyrovský[2]), welches mit sehr geringen Substanzmengen arbeitet (0,5 g) und daher auch die Analyse einzelner Kristalle ermöglicht. Die Übereinstimmung der so ermittelten Analysenwerte mit den auf chemischem Wege erhaltenen war zunächst an einer früheren Sendung von Zink-„Kahlbaum" gut bestätigt worden (Pb-Gehalt: chemisch und polarographisch 0,031%, Cd-Gehalt: chemisch 0,013%, polarographisch 0,010%). Tabelle 1 gibt das Ergebnis der von Prof. Heyrovský freundlichst durchgeführten Analysen unseres Ausgangszinks, der verschiedenen Fraktionen und zweier aus der mittleren Fraktion hergestellten Einkristalle wieder. Auffällig ist der geringe Cd-Gehalt des Ausgangsmaterials; die oben besprochenen Anreicherungen in der oberen Fraktion (Cd) und im Rückstand (Pb) treten klar zutage. Ob der gegenüber ihrer Schmelze geringere Pb-Gehalt der Kristalle (0,0005 gegenüber etwa 0,0016%) auf einer Selbstreinigung zufolge ihrer langsamen Erstarrung beruht, kann auf Grund dieser wenigen Versuche nicht entschieden werden.

Tabelle 1. Reinigung von Zn-„Kahlbaum" durch Destillation.

Material	Pb %	Cd %	Cu %
Zn-„Kahlbaum" 1931	0,013	0,0030	0,0006
Fraktionen des Destillats:			
Erste Fraktion	0,0034	0,0062	—
Mittlere Fraktion	0,0016	0,001	0,001
Rückstand	0,063	—	0,002
Kristalle aus mittlerer Fraktion . .	0,0005	—	0,0005
	0,0005	0,0005	0,001

Die Herstellung der Kristalle erfolgte nach der Czochralskischen Ziehmethode. Durch Impfen mit Kristallstücken gewünschter Orientierung konnte bei Verwendung der von W. Fahrenhorst[3]) angegebenen Reinigung

[1]) Vgl. M. Straumanis, ZS. f. anorg. Chem. **180**, 1, 1929. Wir möchten Herrn Dozenten Straumanis auch an dieser Stelle bestens für freundliche Beratung danken.

[2]) J. Heyrovský, Bull. Soc. Chim. de France **41**, 1224, 1927; vgl. auch W. Kemula, ZS. f. Elektrochem. **37**, 779, 1931.

[3]) W. Fahrenhorst, Metallwirtschaft (im Druck).

der Schmelzoberfläche mit einem Tropfen $ZnCl_2$-Lösung die Orientierung der entstehenden Kristalle weitgehend beeinflußt werden. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 60 cm/Stunde. Die Kristalle wurden bis zu einer Länge von 30 bis 40 cm gezogen, bei einem Durchmesser von 0,7 bis 1 mm. Das Ergebnis der röntgenographischen Orientierungsbestimmung ist in Tabelle 2 dargestellt[1]). Die genaue Querschnittsbestimmung erfolgte durch Wägung an den einzelnen für die Dehnungsversuche bestimmten Stücken.

Tabelle 2. Orientierung der Kristalle.

Kristallnummer	Winkel zwischen Längsrichtung und	
	Translationsfläche χ_0	Translationsrichtung λ_0
9	26°	26° 30′
6	38 30′	39
19[2])	59	62 30
21	59 30	62 30
16	60 30	64
17	61 30	64 30
25	62	65
23	66	69
22	67 30	70
8	73	73 30
12	78	78
7	80 30	80 30

2. Unstetiger Verlauf der Translation. Die Dehnungsversuche wurden in einem Polanyischen Fadendehnungsapparat ausgeführt[3]). Seine untere Fassung wurde durch Drehung der Mikrometerschraube (Motorantrieb) gleichmäßig um 0,0017 mm/sec gesenkt. Die Abmessungen des zur Kraftmessung dienenden Stahlbleches und der Skalenabstand waren derart, daß 1 cm Skalenveränderung einer Kraftänderung um 3,7 g und einer Durchbiegung des Bleches um 0,008 mm entsprach. Die Einspannlänge der Kristalle betrug 15 bis 20 mm.

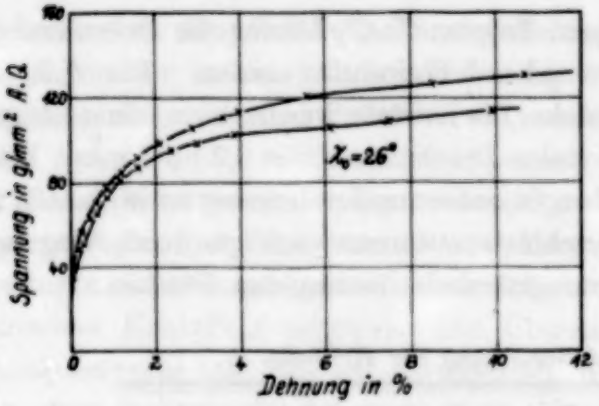
Einige typische Beispiele für die erhaltenen Anfangsteile von Dehnungskurven sind in Fig. 1 wiedergegeben. Man sieht, daß häufig sprunghafte Weiterdehnung des Kristalls eintritt, die der Konstruktion des Dehnungsapparates entsprechend einen plötzlichen Spannungsabfall bedingt[4]).

[1]) Die Drehkristallaufnahmen wurden mit einer Müller-Metalix-Röhre mit Cu-Antikathode hergestellt.

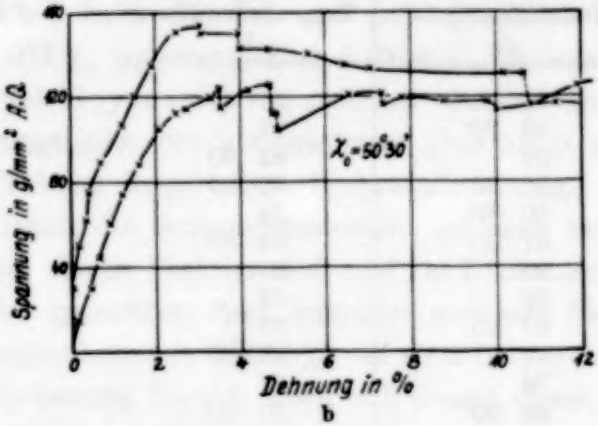
[2]) Die Ähnlichkeit der Orientierungen der Kristalle 19—25 ist durch Verwendung eines gemeinsamen Impfkristalls bedingt.

[3]) M. Polanyi, ZS. f. techn. Phys. 6, 121, 1925.

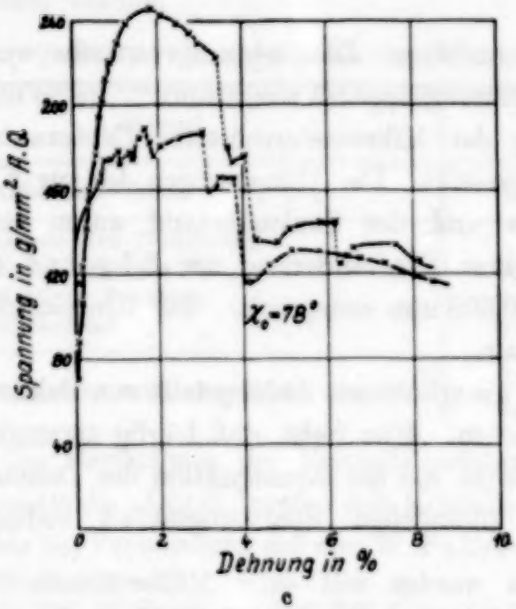
[4]) Daß es sich hierbei nicht um die Wirkung von Erschütterungen handelt, wurde durch zahlreiche ergebnislose Versuche, ähnliche Sprünge durch absicht-



a



b



c

Fig. 1a—c. Anfangsteile von Dehnungskurven verschieden orientierter Kristalle.

Diese Sprünge treten in der Regel erst nach Überschreitung der Streckgrenze auf. Nur in seltenen Fällen wurden auch im ersten, steil ansteigenden Teil der Dehnungskurve kleine, sprungartige Verformungen beobachtet. Im Bereich der großen Dehnungen tritt die sprunghafte Verformung auffällig zurück. Auch die zwischen den einzelnen großen Sprüngen liegenden Teile der Dehnungskurven enthalten in Wirklichkeit noch zahlreiche kleine, wegen ihrer Häufigkeit bei subjektiver Beobachtung schwer erfaßbare Sprünge. Die Spannung sinkt bei ihnen nur um wenige Prozente ab.

Die Oberfläche der gedehnten Kristalle zeigt außer den Spuren der Basistranslation in keinem Falle das Auftreten einer weiteren, etwa auf mechanischer Zwillingsbildung beruhenden Verformungsart. Eine mechanische Zwillingsbildung nach der bei Zink allein beobachteten $(10\bar{1}2)$-Ebene ist überdies bei der Mehrzahl der von uns untersuchten Kristalle wegen der kleinen

liche Stöße an der Apparatur zu erhalten, sichergestellt. Um dennoch von äußeren Erschütterungen möglichst frei zu sein, wurden sämtliche Versuche in der Nacht ausgeführt.

verwendeten Dehnungsbeträge ausgeschlossen, da zufolge der Kristallorientierung die Ausbildung eines Deformationszwillings bei ihnen mit einer *Verkürzung* in der Längsrichtung des Drahtes verbunden wäre[1]).

Dehnt man Nachbarstücke solcher Kristallstücke, die sprunghafte Verformung gezeigt haben, unter dem Mikroskop, so beobachtet man gelegentlich das plötzliche Auftreten einer derben Translationsstreifung an einer Stelle des Kristalls oder auch das hauchartige „Über-den-Kristall-Huschen" einer zarten Streifung nach der Basisfläche. Wir möchten vermuten, daß *beide* Erscheinungen mit dem Auftreten der Sprünge in den Dehnungskurven zusammenfallen. Den stetigen Teilen der Kurven dürfte die für mikroskopische Beobachtung unauffällige und allmähliche Ausbildung der schließlich den ganzen Kristall bedeckenden Translationsstreifung entsprechen.

Das Auftreten der sprunghaften Translation wurde nun weiter in seiner Abhängigkeit von der Kristallorientierung, der Temperatur und der Oberflächenbeschaffenheit untersucht.

Bereits aus Fig. 1 ist zu ersehen, daß bei schräger Ausgangslage der Basisfläche die Sprünge unmerklich klein werden. Eine quantitative Kennzeichnung des jeweils größten Sprunges durch Angabe von Verlängerung (in μ) und Spannungsabnahme (in Prozent) ist in Tabelle 3 gegeben; aus ihr ist ersichtlich, daß auch bei einem Stellungswinkel χ_0 der Basis von 38° 30′ noch keine deutlichen Sprünge beobachtet werden. Bei χ_0-Winkeln größer als etwa 60° treten die Sprünge überaus klar zutage. Ein merklicher Einfluß der Orientierung kann hier nicht mehr festgestellt werden.

Tabelle 3. Sprunghafte Translation von Zinkkristallen.

Bereich des Stellungswinkels (χ_0) der Basis	bei 20° C		bei 100° C		unter Säure	
	Verlängerung μ	Spannungsabnahme %	Verlängerung μ	Spannungsabnahme %	Verlängerung μ	Spannungsabnahme %
	bei den größten Sprüngen					
26°—39°	0	0	0	0[2])	—	—
59°—62°	19—38	12—28	3—20	4—39	5	4
66°—81°	11—80	8—34	8	9	36—55	32—35

Die Frage der Temperaturabhängigkeit der Sprünge wurde durch Aufnahme von Dehnungskurven auch bei —185 und +100° C untersucht. Bei

[1]) Vgl. E. Schmid u. G. Wassermann, Metallwirtschaft **9**, 698, 1930.
[2]) Hier traten gelegentlich ganz kleine Sprünge auf.

der Temperatur der flüssigen Luft trat in keinem Falle eine merkliche sprunghafte Translation ein. Die Kristalle mit großem χ_0-Winkel dehnten sich hier unter steilem Lastanstieg nur wenig, um sodann entlang der Basisfläche zu zerreißen[1]). Bei Erhöhung der Versuchstemperatur auf 100° C bleibt hingegen das Auftreten der Sprünge durchaus bestehen (vgl. das in Fig. 2 dargestellte Beispiel). Allerdings ist das Ausmaß der Verlängerung bei den einzelnen Sprüngen deutlich kleiner als bei Zimmertemperatur; die prozentuale Spannungsabnahme ist dagegen ungefähr dieselbe geblieben.

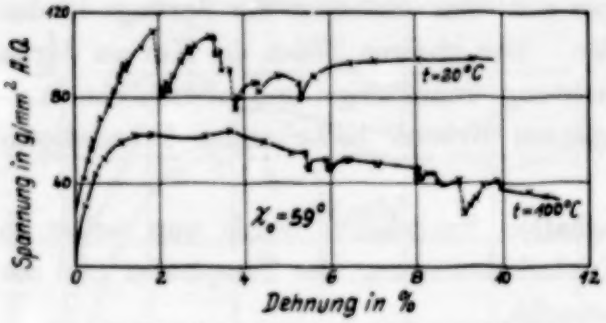


Fig. 2. Anfangsteile von Dehnungskurven bei verschiedenen Temperaturen.

Verlängerung und Spannungserniedrigung bei den jeweils größten Sprüngen sind ebenfalls in Tabelle 3 verzeichnet. Die zahlreichen kleinen Sprünge verschmieren hier zu einem bei Beobachtung durch das Fernrohr stetig anmutenden, kleinen Schwanken der Skalenwerte.

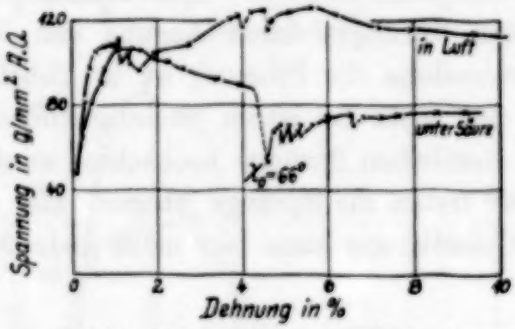


Fig. 3. Anfangsteile von Dehnungskurven in Luft und unter Säure.

Wenn es auch nach den Ergebnissen über Orientierungs- und Temperaturabhängigkeit der sprunghaften Translation sehr unwahrscheinlich ist, daß es sich bei dieser Erscheinung um einen Effekt der Kristalloberfläche (etwa ein Zerreißen der Oxydhaut) handelt, so haben wir diesen Punkt doch noch besonders dadurch geprüft, daß einzelne Kristalle unter ständiger Ablösung ihrer Oberfläche gedehnt wurden. Als Lösungsmittel verwendeten wir alkoholische Salzsäure (20 cm³ konzentrierte HCl auf 300 cm³ Alkohol). Die Auflösung des Zinks während des Versuchs, an lebhafter Wasserstoffentwicklung erkennbar, betrug bis zu 10% Dickenabnahme. Wie das in Fig. 3 wiedergegebene Beispiel zeigt, führt die Dehnung unter Säure ebenso zu sprunghafter Translation, wie die Dehnung in Luft (vgl. hierzu auch Tabelle 3). Abätzung der Oberfläche unmittelbar vor den sodann in Luft vorgenommenen Dehnungsversuchen führte

[1]) Vgl. E. Schmid, Proc. int. Congr. appl. Mech. Delft 1924, S. 342.

zu demselben Ergebnis[1]). Es ist somit sichergestellt, daß es sich bei den beobachteten Sprüngen um einen *Volumeneffekt* handelt.

3. Besprechung der Ergebnisse. Fassen wir zunächst die im vorigen Punkt geschilderten Erscheinungen kurz zusammen, so ergibt sich: Bei sehr reinen Zinkkristallen tritt nach Überschreitung der Streckgrenze eine sprunghafte Basistranslation auf. Besonders ausgeprägt ist diese Erscheinung bei Zimmertemperatur bei Kristallen mit querer Ausgangslage der Basisfläche. Sie fehlt bei einer Versuchstemperatur von -185^0 C. Bei 20^0 C fehlen die Sprünge bei Kristallen mit sehr schräger Basislage, und auch bei „quer" orientierten Kristallen tritt die sprunghafte Translation mit steigendem Dehnungsbetrag immer mehr zurück. „Quer"-orientierte Kristalle zeigen die Sprünge auch bei $+ 100^0$ C. Die den größten Sprüngen entsprechenden Verlängerungen sind hier jedoch deutlich kleiner als bei Zimmertemperatur; der zugehörige relative Spannungsabfall dagegen ist ungefähr derselbe.

Gemeinsam allen Fällen, in denen sprungweise Translation von deutlichem Ausmaß auftritt, ist die Tatsache, daß die Dehnungskurve eine sinkende oder wenigstens konstant bleibende Spannung zeigt. Schräge Ausgangslage der Translationsfläche, Erniedrigung der Temperatur und große Verformungsbeträge, die sämtlich zu einem mehr oder minder steilen Spannungs*anstieg* führen, unterdrücken die Erscheinung. Allerdings ist der Spannungsabfall mit zunehmender Verformung keine *hinreichende* Voraussetzung für das Auftreten von deutlich sprunghafter Translation. Es zeigte dies das Beispiel von Cadmium-(Zinn-)kristallen, die trotz außerordentlich großer Lastabnahme während der anfänglichen Dehnung nur sehr kleine Sprünge ergaben. Mit den von E. Orowan an offenbar unreineren Zinkkristallen aufgefundenen Sprüngen, die zwar größenordnungsmäßig kleiner als die hier geschilderten sind, dürfte ein enger Zusammenhang bestehen. Ein direkter Vergleich ist allerdings wegen der verschiedenartigen Versuchsbedingungen sehr erschwert.

Eine auch nur einigermaßen befriedigende Erklärung für das Auftreten der sprunghaften Translation kann heute wegen des Fehlens einer quantitativen Theorie der Kristallplastizität und vor allen Dingen wegen der erst sehr unvollständigen experimentellen Beobachtungen keineswegs gegeben werden. Wir vermuten nur, daß es sich *nicht* um eine Eigenschaft des athermischen Verfestigungsvorganges handelt, sondern daß die auf der

[1]) Wir konnten hier aufs neue die Beobachtung bestätigen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit durch plastische Verformung *während* der Lösung erheblich gesteigert wird.

thermischen Bewegung der Gitterpunkte beruhende *Erholung* die wesentliche Ursache darstellt. Ob auch der Spaltbarkeit des Zinks nach der Basisfläche eine Bedeutung für die Ausbildung der großen Sprünge zukommt, bleibt noch unentschieden. Weitere Untersuchungen werden außer der Frage nach der Allgemeinheit der Erscheinung insbesondere auch die nach der Bedeutung des Reinheitsgrades und der Vorbehandlung sowie nach einer Abhängigkeit vom Kristallquerschnitt zu klären haben. Auch wird der für die Registrierung der Sprünge maßgeblichen, durch die Konstruktion des Dehnungsapparates bedingten Kopplung zwischen Spannungs- und Dehnungsmessung weitgehende Aufmerksamkeit zu schenken sein.

4. Anhang. Wir teilen hier noch einige Beobachtungen an den reinen Zinkkristallen mit, die mit Rücksicht auf frühere Feststellungen von Interesse sind. Zunächst sei hervorgehoben, daß trotz der der normalen Dehnungskurve überlagerten Sprünge auch jetzt eine kritische Schubspannung mit gleicher Schärfe wie in früheren Versuchen angegeben werden kann. Tabelle 4 stellt die Ergebnisse den mit unreinerem Material erhaltenen gegenüber. Die Bedeutung des Reinheitsgrades für die Schubfestigkeit der Basis tritt überaus klar hervor.

Tabelle 4. Kritische Schubspannung und Reinheitsgrad.

Material	Hauptverunreinigungen in %			Kritische Schubspannung des Basistranslationssystems in g/mm²	
	Cd	Pb	Cu	bei 20° C	bei 100° C
Zn-„Kahlbaum“ 1924 [1] .	0,03	< 0,001	—	94	—
Zn-„Kahlbaum“ 1929 [2] .	0,013	0,031	0,002	73	58
Zn-„Kahlbaum“ 1931, destilliert	0,0005	0,0005	0,001	49 (26 Vers.)	25 (9 Vers.)

Die bei unreinerem Zink bei der Dehnung bei höheren Temperaturen auftretende, bisher ungeklärt gebliebene Querstreifung [3]) tritt hier auch schon bei Raumtemperatur bei großen Dehnungen auf.

Herrn Prof. J. Heyrovský sind wir für die liebenswürdige Ausführung der Analysen zu bestem Dank verpflichtet. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir bestens für Unterstützung unserer Untersuchungen.

[1]) P. Rosbaud u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197, 1925.
[2]) W. Fahrenhorst u. E. Schmid, ebenda **64**, 845, 1930.
[3]) W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **61**, 767, 1930.

Lichtabsorption und selektiver Photoeffekt.

Von **Herbert Fröhlich** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 3. März 1932.)

Auf Grund der Theorie des selektiven Photoeffektes ist zu erwarten, daß extrem dünne Alkalimetallschichten kein selektives Ausbeutemaximum zeigen, wenn man auf die Zahl der absorbierten Lichtquanten bezieht. Die Ausbeute muß allmählich ansteigen und bei der Frequenz $\nu = \nu_a$ ($h\nu_a$ = mittleres Gitterpotential) das Quantenäquivalent erreichen — d. h. die Absorption verläuft ähnlich selektiv wie die Photoemission. Wenn man die molekulare Rauhigkeit der Oberfläche vernachlässigt, dürfen solche Schichten nur Licht mit elektrischem Vektor senkrecht zur Metalloberfläche ($\mathfrak{E}_\perp$) absorbieren.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, daß man bei der wellenmechanischen Behandlung des selektiven Photoeffektes an dünnen Metallschichten zu guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen kommt[1]). Tamm und Schubin haben diese Theorie bestätigt und erweitert[2]). Das für die vorliegende Arbeit wichtigste Resultat der Theorie ist, daß der selektive Photoeffekt ein Oberflächeneffekt ist und daß er nur durch Licht mit elektrischem Vektor senkrecht zur Metalloberfläche ($\mathfrak{E}_\perp$) angeregt wird. Die theoretisch berechneten Ausbeuten beziehen sich auf ins Metall *eintretende* Lichtenergie. Bei experimentellen Untersuchungen wird nun häufig die Frage aufgeworfen, ob dem selektiven Photoeffekt auch eine selektive Lichtabsorption entspricht und ob die Ausbeute auch noch selektiv ist, wenn man auf *absorbiertes* Licht bezieht.

Zu dieser Fragestellung ist zunächst zu bemerken, daß auf Grund der theoretischen Vorstellungen die selektive Ausbeute *nicht* durch irgendwelche Resonanzphänomene zustandekommt. Sie entsteht dadurch, daß für jedes einzelne Elektron die Austrittswahrscheinlichkeit mit wachsender Frequenz fällt (nachdem die Grenzfrequenz für das betreffende Elektron überschritten ist); dagegen wächst zunächst die Zahl der Elektronen, die energetisch die Möglichkeit zum Austritt hat. Durch Zusammenwirkung der beiden Effekte entsteht also erst ein Anstieg und dann ein Fallen der Ausbeute. Will man die Ausbeute auf absorbierte Lichtenergie beziehen, so hat man zunächst zu beachten, daß man für die Absorption von sichtbarem und ultraviolettem Licht ähnlich wie beim Photoeffekt eine Oberflächen- und Volumenabsorption unterscheiden muß. Unter normalen Umständen, d. h. wenn die Oberfläche nicht besonders präpariert ist, ist

[1]) H. Fröhlich, Ann. d. Phys. **7**, 103, 1930.
[2]) I. Tamm u. S. Schubin, ZS. f. Phys. **68**, 97, 1931.

aber bei dicken Metallschichten die Oberflächenabsorption klein gegen die Volumenabsorption ($\sim 1:10^4$). Weil der selektive Photoeffekt der Oberflächenabsorption entspricht, ist demnach bei dicken Metallschichten das Beziehen der selektiven Ausbeute auf absorbiertes Licht nicht sehr sinnvoll. Geht man aber zu immer dünneren Metallschichten über, so nimmt die Volumenabsorption ab, während die Oberflächenabsorption unverändert bleibt.

Wir wollen nun eine ideal dünne Metallschicht definieren als eine Metallschicht, die nur Oberflächenabsorption zeigt und deren Oberfläche vollkommen eben ist. (Die also keine molekulare Rauhigkeit zeigt!) Für eine solche Metallschicht soll das Verhältnis der Zahl der ausgelösten Photoelektronen (P) zur Zahl der absorbierten Lichtquanten (L) berechnet werden.

Zunächst sei noch darauf hingewiesen, daß eine ideal dünne Metallschicht nur Licht mit elektrischem Vektor senkrecht zur Metalloberfläche absorbiert [vgl. Fröhlich, l. c.[1])]. Wir wollen uns bei der Berechnung der Ausbeute $A = P/L$ auf solches Licht beschränken. $\mathfrak{E}_\perp$ erhöht nur die X-Komponente ($X \perp$ Metalloberfläche) des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}$ der Elektronen. Es sei $J(\nu)\Phi(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}', \nu)$ die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons vom Zustand $\mathfrak{k}$ in den Zustand $\mathfrak{k}'$ [$\mathfrak{k} = (k_x, k_y, k_z)$, $\mathfrak{k}' = (k'_x, k_y, k_z)$, $k'^2_x = k^2_x + \mu\nu$, $\mu = 8\pi^2 m/h$; $J(\nu)$ = Intensität des einfallenden Lichtes von der Frequenz ν]. Liegt $\mathfrak{k}'$ im kontinuierlichen Spektrum ($k'^2_x > \mu\nu_a$, $h\nu_a$ = mittleres Gitterpotential), so hat man Photoeffekt. Für $\mathfrak{k}'$ im Diskreten ($k'^2_x < \mu\nu_a$) hat man, solange $k'^2_x > \mu\bar{\nu}$ ist ($h\bar{\nu}$ = Grenzenergie der Fermiverteilung), nur Anregung eines höheren Elektronenniveaus; ist $k'^2_x < \mu\bar{\nu}$, so tritt wegen des Pauliprinzips überhaupt keine Absorption ein.

Wir integrieren nun über alle zu einem konstanten k_x gehörigen k_y, k_z:

$$\int\limits_{k_x = \text{const}} f J(\nu)\Phi(k_x, k_y, k_z, k'_x)\, dk_y dk_z = C(\nu)\Phi_1(k_x, k'_x),$$

f = Fermiverteilung im absoluten Nullpunkt. $C(\nu)$ hängt von der Frequenz ν und der Intensität des einfallenden Lichtes ab.

Durch Integration über alle k_x bilden wir das gesuchte Ausbeuteverhältnis A:

$$A(\nu) = \frac{P}{L} = \frac{1}{2}\,\frac{C(\nu)\int\limits_c^{\sqrt{\mu\bar{\nu}}} \Phi_1(k_x, k'_x)\, dk_x}{C(\nu)\int\limits_d^{\sqrt{\mu\bar{\nu}}} \Phi_1(k_x, k'_x)\, dk_x}.$$

[1]) Durch einfache Verallgemeinerung der dort durchgeführten Rechnungen für die Photo*emission*.

Die unteren Integrationsgrenzen erhält man aus den Bedingungen $k_x'^2 > \mu \nu_a$ im Zähler, $k_x'^2 > \mu \bar{\nu}$ im Nenner. Der Faktor $^1/_2$ rührt daher, daß wir nur den nach einer Seite emittierten Photostrom beachten. Für c bzw. d erhält man:

$\nu < \nu_g = \nu_a - \bar{\nu}$,	$c^2 = \mu \bar{\nu}$,	$d^2 = \mu \bar{\nu}$,
$\nu_g < \nu < \bar{\nu}$,	$c^2 = \mu (\nu_a - \nu)$,	$d^2 = \mu (\bar{\nu} - \nu)$,
$\bar{\nu} < \nu < \nu_a$,	$c^2 = \mu (\nu_a - \nu)$,	$d^2 = 0$,
$\nu_a < \nu$,	$c^2 = 0$,	$d^2 = 0$.

Wir könnten jetzt $A(\nu)$ für unseren speziellen Fall berechnen. Der *genaue* Verlauf dieser Funktion ist aber für unser Problem nicht sehr charakteristisch, weil er natürlich stark von der speziellen Beschaffenheit des Metalls beeinflußt wird. Wir können uns daher mit der Kenntnis des allgemeinen, charakteristischen Verlaufs von $A(\nu)$, der wesentlich von der Frequenzabhängigkeit der Integrationsgrenzen c und d bestimmt ist, begnügen. Wir erhalten nach einfacher Umformung

$$A(\nu) = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + a(\nu)},$$

wobei

$$a(\nu) = \frac{\int_d^c \Phi_1 \, dk_x}{\int_c^{\sqrt{\mu \bar{\nu}}} \Phi_1 \, dk_x}$$

ist, d. h. für

$\nu < \nu_g$,	$a(\nu) = \infty$,	$A(\nu) = 0$,
$\nu_g < \nu < \nu_a$,	$a(\nu)$ monoton abnehmend,	$A(\nu)$ monoton zunehmend,
$\nu_a < \nu$,	$a(\nu) = 0$,	$A(\nu) = \frac{1}{2}$.

Die Ausbeute $A(\nu)$ zeigt also kein selektives Maximum; für $\nu > \nu_a$ wird das Quantenäquivalent $^1/_2$ erreicht. Die Zahl der pro Sekunde absorbierten Lichtquanten $L = P/A$ zeigt demnach einen ähnlich selektiven Verlauf wie die Zahl der emittierten Photoelektronen; nur ist wegen des Faktors $1/A$ das selektive Maximum gegenüber dem Photoeffekt etwas nach kleineren Frequenzen verschoben und es existiert im Gegensatz zum Photoeffekt keine Grenzfrequenz für das Einsetzen der Oberflächenabsorption.

Zusammenfassung der Ergebnisse und Vergleich mit dem Experiment.

1. Man unterscheidet bei Metallen sowohl für den Photoeffekt als auch für die Lichtabsorption Oberflächeneffekt (selektiver Photoeffekt!) und

Volumeneffekt[1]). An dicken Schichten überwiegt der Volumeneffekt, an sehr dünnen Schichten der Oberflächeneffekt.

2. Wir definieren eine ideal dünne Metallschicht als eine solche Metallschicht, bei der der Volumeneffekt vollständig vernachlässigt wird und deren Oberfläche keine molekulare Rauhigkeit zeigt.

3. Eine ideal dünne Metallschicht absorbiert nur Licht mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Metalloberfläche. Die Absorption verläuft ähnlich selektiv wie der entsprechende Photoeffekt; das selektive Maximum ist gegen das Maximum des Photoeffektes etwas nach kleineren Frequenzen verschoben.

4. Die Ausbeute A des selektiven Photoeffektes: Zahl der nach einer Seite emittierten Photoelektronen/Zahl der absorbierten Lichtquanten hat folgenden Verlauf: A steigt von der Grenzfrequenz monoton an und erreicht bei $\nu = \nu_a$ das Quantenäquivalent $^1/_2$. A zeigt also kein selektives Maximum.

Beim Vergleich mit experimentellen Ergebnissen hat man zuerst zu untersuchen, mit welcher Annäherung ideal dünne Metallschichten verwirklicht werden können. Vor allem ist zu beachten, daß diese Annäherung von der Frequenz des auffallenden Lichtes abhängt, denn unsere Bedingung heißt: Oberflächeneffekt groß gegen Volumeneffekt. Der Oberflächeneffekt verläuft aber, verglichen mit dem Volumeneffekt, selektiv. Es ist ferner auf den Einfluß der Unterlage zu achten, die die Ergebnisse, insbesondere wenn es sich um metallische Unterlage handelt, wesentlich beeinflussen kann.

Zu 3. Hier liegt eine kurze Mitteilung von R. Fleischmann vor[2]), in der er seine Ergebnisse an dünnen Kaliumschichten (auf Quarz) dahin zusammenfaßt, daß nur $\mathfrak{E}_\perp$ absorbiert wird und daß die Absorption ähnlich selektiv verläuft wie der Photoeffekt. Das ist eine bemerkenswerte Bestätigung der wellenmechanischen Theorie des selektiven Photoeffektes und der daraus folgenden Theorie der Lichtabsorption dünner Schichten. Die weiteren Konsequenzen der Theorie (Ausbeute, kleine Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen das Photoemissionsmaximum) können nach der vorläufigen Mitteilung Fleischmanns nicht geprüft werden.

Zu 4. Hierzu sind nur Messungen von R. Fleischer[3]) bekannt, der aber Metallunterlage benutzt (Kalium und Cäsium auf Goldfolie). Er bestimmt die Absorption der Alkalischicht durch Messungen der Absorption

[1]) H. Fröhlich, l. c.; I. Tamm u. S. Schubin, l. c.
[2]) R. Fleischmann, Die Naturwissenschaften **29**, 821, 1931.
[3]) R. Fleischer, Phys. ZS. **32**, 217, 1931.

der Goldfolie mit und ohne diese Schicht, und schreibt die Photoelektronen allein der Alkalischicht zu. Man müßte aber berücksichtigen, daß auch das Gold in diesem Falle einen Beitrag zum Photostrom gibt, auch wenn seine Grenzfrequenz noch nicht erreicht ist, denn die Elektronen haben zwischen Gold und Alkali ja nur einen sehr schmalen Potentialberg zu durchschreiten. Trotzdem darf man wohl annehmen, daß die Größenordnung der Ausbeute (wenn auch nicht der nähere Verlauf) insbesondere in der Gegend des Maximums richtig ist. Die maximal erhaltenen 26% der Quantenausbeute nähern sich schon beträchtlich dem theoretischen Grenzwert von 50%.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß das selektive Ausbeutemaximum (auf absorbiertes Licht bezogen) um so schwächer werden muß, je dünner die Schicht wird, d. h. je mehr sie sich einer ideal dünnen Metallschicht nähert. Hat man also zwei Schichten verschiedener Dicke und gleicher Oberflächenbeschaffenheit, so zeigt die dünnere das schwächer ausgeprägte Maximum und die größere relative Ausbeute.

Freiburg i. Br., Physikalisches Institut der Universität, den 24. Februar 1932.

Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement.

VI. Dämpfe und Gase.

Von **Willi M. Cohn** in Cambridge, Mass. (Ver. St. Amer.).

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1932.)

Eine Lenardfolie wird zwischen zwei Hochvakuumrohre eingeschaltet und von der einen Seite mit Kathodenstrahlen bombardiert. Bei bestimmten Anregungsbedingungen wird auf der anderen Seite der Folie in dem gesamten, der Beobachtung zugänglichen Raum eine blaue Leuchterscheinung erhalten, welche sich als nicht polarisiert erweist und welche ein kontinuierliches Spektrum besitzt. Die Intensitätsverteilung des Kontinuums zeigt eine teilweise Übereinstimmung mit der des Spektrums der früher an festen Oberflächen beobachteten blauen Leuchterscheinung, fällt jedoch steiler nach kurzen Wellen ab. Farbe und Spektrum der Leuchterscheinung erweisen sich als unabhängig vom Material der untersuchten Folien. Die Einflüsse von Strom- und Spannungsänderungen auf das Spektrum werden untersucht. Es gelingt in keinem Falle, das Spektrum bei kürzeren Wellen als 3000 Å in merkbarer Intensität zu erhalten. Gleichzeitig mit der blauen Leuchterscheinung tritt Röntgenstrahlung auf. Weitere Versuchsanordnungen werden beschrieben, bei welchen die blaue Leuchterscheinung langzeitig im gesamten Beobachtungsraum eines Rohres bei Kathodenstrahlbombardement erhalten wird, wenn geringe Gasmengen in das Rohr eingeführt werden (Druck etwa 10^{-4} mm Hg).

I. Einleitung. Es wurde untersucht, ob es möglich ist, die früher[1]) beschriebenen Leuchterscheinungen zu erhalten, wenn nicht feste Oberflächen, sondern Dämpfe oder Gase unter reproduzierbaren Bedingungen mit Kathodenstrahlen bombardiert werden. Die Möglichkeit des Auftretens der Leuchterscheinungen an Dämpfen oder Gasen schien dadurch gegeben, daß es gelungen ist, sowohl kontinuierliche, als auch Linienröntgenspektren bei Dämpfen und Gasen zu erhalten; vgl. etwa Duane[2]), Björkeson[3]) und Dauvillier[4]).

II. Versuchsanordnung A. Für die Versuche wurde zunächst die gleiche Anordnung benutzt, welche in Fig. 7 der Mitteilung V dargestellt

---

[1]) Willi M. Cohn, I, ZS. f. Phys. **70**, 662–666, 1931; II, **70**, 667–678, 1931; III, **70**, 679–694, 1931; IV, **72**, 392–422, 1931; V, **73**, 662–676, 1932.

[2]) W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 662–670, 1927; **14**, 450–458, 1928; **15**, 805–815, 1929.

[3]) A. Björkeson, ZS. f. Phys. **55**, 327–337, 1929.

[4]) A. Dauvillier, C. R. **191**, 937–939, 1930.

ist. Das Philipsrohr wurde als Kathodenstrahlrohr wie früher betrieben, zumeist mit einem Glühdraht als Kathode, in einigen Versuchen mit einer Aluminiumhohlkathode und Gasgehalt des Rohres wie in Mitteilung IV (Druck $< 10^{-5}$ bzw. etwa 10^{-3} mm Hg). Als Spannungsquelle diente das auch früher benutzte Aggregat von Koch und Sterzel in Graetzschaltung; das Lenardfenster des Rohres wurde geerdet.

Bei den in dieser Mitteilung zu besprechenden Versuchen wurde *nur* an das Kathodenstrahlrohr Spannung gelegt; das Kanalstrahlenrohr wurde — im Gegensatz zu Mitteilung V — auf *Hochvakuum* gepumpt (Druck $< 10^{-5}$ mm Hg).

III. Versuchsergebnisse der Anordnung A. Wurde eine dünne *Aluminium-* oder *Kupferfolie* (Stärke 0,01 mm) auf den Präparathalter (*a*) der Fig. 1 gebracht und das Kathodenstrahlrohr mit Glühdraht und 46 kV_{max} und 1 mA betrieben, so wurde (bei Hochvakuum in beiden Rohren) in *keinem* Falle eine blaue Leuchterscheinung an der Folie auf (*a*) erhalten. Auch durch Variierung der Spannung und Stromstärke änderte sich dieser Befund nicht. Bei zu hoher Belastung brannte bei diesen Versuchen die Folie des Lenardfensters (*b*) leicht durch, besonders wenn mit ungekühltem Halter (*c*) für das Lenardfenster gearbeitet wurde.

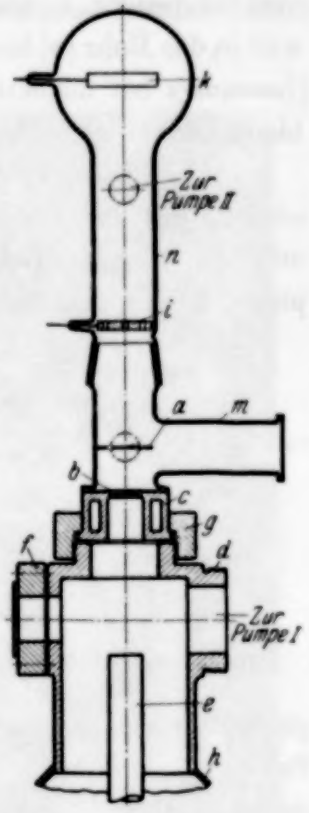


Fig. 1.
Philipsrohr mit Lenardfenster und Vakuumrohr.
a **= Präparathalter,** ***b*** **= Lenardfenster,** ***c*** **= Halter für das Lenardfenster, gekühlt,** ***d*** **= Chromstahlteil des Philipsrohres,** ***e*** **= Einsatz mit Glühspirale,** ***f*** **= Kühlplatte mit Fenster,** ***g*** **= Überwurfmutter,** ***h*** **= Glasrohr des Philipsrohres,** ***i*** **= Lochkathode,** ***k*** **= Hilfselektrode,** ***m*** **= Beobachtungsansatz mit Quarzglasfenster,** ***n*** **= Vakuumrohr.**

Nun wurde folgendes beobachtet: Bei Betrieb des Kathodenstrahlrohres mit 46 kV_{max} und 1 mA ist zunächst in dem Raum zwischen Lenardfenster (*b*) und dem Präparat auf (*a*) (im folgenden kurz als „Beobachtungsraum" bezeichnet) keinerlei Lichtemission zu bemerken — der Raum bleibt völlig dunkel. Nach einiger Zeit tritt dann — ausgehend von (*b*) — ein *wenig intensiver, scharf begrenzter Strahl von blauer Farbe* im Beobachtungsraum in vertikaler Richtung auf, dessen Intensität schnell erheblich zunimmt. Der blaue Strahl scheint sich dann in mehrere Strahlen aufzulösen, welche allmählich diffuser werden. *Schließlich bildet sich eine blaue Leuchterscheinung aus, welche den gesamten Beobachtungsraum erfüllt.* Der Eindruck dieser Er-

scheinung ist der eines Gasleuchtens; die Farbe ist etwa die gleiche wie die der blauen Leuchterscheinung am Thorium usw.

Auch oberhalb der Folie auf (*a*) ist bei der Anordnung ein — bedeutend weniger intensives — blaues Leuchten im Rohr zu erkennen. Wird (*a*) vertikal gestellt, so erstreckt sich die blaue Leuchterscheinung anscheinend weit in das Rohr (*n*) hinein. Es sei angemerkt, daß sich das Lenardfenster (*b*) [besonders bei ungekühltem Halter (*c*)] wahrnehmbar erwärmt, wenn die blaue Leuchterscheinung im Beobachtungsraum auftritt.

In Fig. 2 ist eine photographische Aufnahme der blauen Leuchterscheinung im Beobachtungsraum bei horizontal gestelltem Präparat und den obigen Betriebsbedingungen wiedergegeben (Cete-Extrarapidplatte, 15 Minuten Belichtungsdauer), die Aufnahme ist durch das Quarz-

Fig. 2.
Blaue Leuchterscheinung im Beobachtungsraum bei horizontal gestelltem Präparat.

glasfenster des Beobachtungsansatzes (*m*) hindurch erfolgt. Im unteren Teil der Figur erkennt man deutlich die blaue Leuchterscheinung, während sie oberhalb des Präparates nur schwach angedeutet ist.

Die obenerwähnten Erscheinungen — Ausbildung eines scharfen blauen Strahles, Auftreten der blauen Leuchterscheinung im Beobachtungsraum — werden erhalten, wenn das Lenardfenster (*b*) nicht durchgebrannt ist; die blaue Leuchterscheinung im Beobachtungsraum bleibt jedoch auch erhalten, wenn das Lenardfenster durchgebrannt ist. (Das Durchbrennen erfolgt zumeist in einem ganz feinen Loch in der Mitte oder an einer Seite der Folie; nach dem Durchbrennen verhindert die Horizontalstellung des Präparates, daß Licht des Glühdrahtes durch Reflexion in den Spektralapparat gelangt.)

Das Auftreten der blauen Leuchterscheinung wird beobachtet, wenn sowohl mit *Glühdraht* als auch mit Aluminiumhohlkathode und *Ionenbetrieb* im Philipsrohr gearbeitet wird. Die letzterwähnte Anordnung hat den Nachteil, daß mit ihr keine Versuche mehr durchgeführt werden können, wenn das Lenardfenster durchgebrannt ist, da dann Gas in erheblicher Menge aus dem Philipsrohr in den Beobachtungsraum gelangt; es wird

dann im Beobachtungsraum nicht mehr eine blaue Leuchterscheinung beobachtet, sondern das rötlichviolette Gasleuchten wie im Philipsrohr, welches ein Linien- und Bandenspektrum ergibt (Tabelle 3 der Mitteilung IV). Bei Hochvakuum im Philipsrohr (Glühelektronenbetrieb) und bei einem Druck von 10^{-2} bis 10^{-3} mm Hg im Rohr (n) ist bei Elektronenbombardement nur das rötlichviolette Gasleuchten, nicht aber die blaue Leuchterscheinung im Beobachtungsraum zu erkennen.

IV. Versuchsanordnung B. Um unter möglichst einfachen Versuchsbedingungen zu arbeiten und um festzustellen, wie weit sich die blaue Leuchterscheinung erstreckt, welche im Beobachtungsraum der Versuchsanordnung *A* auftritt, wurde das in Fig. 3 im Lichtbild gezeigte Rohr gebaut. (Das Rohr ist auf den Halter für das Lenardfenster aufgesetzt und *vor* dem Schwärzen der Wandungen photographiert, um die Anordnung der Innenteile zu zeigen.) Das Rohr besitzt zwei Beobachtungsansätze mit Quarzglasfenstern und einen zwischen den beiden Fenstern exzentrisch zur Rohrachse angeordneten Präparathalter für zwei Präparate, welcher mittels eines Schliffes gedreht und gänzlich aus der Rohrachse ausgeschwenkt werden kann. Auch bei diesen Versuchen wurde mit zwei Pumpaggregaten gearbeitet.

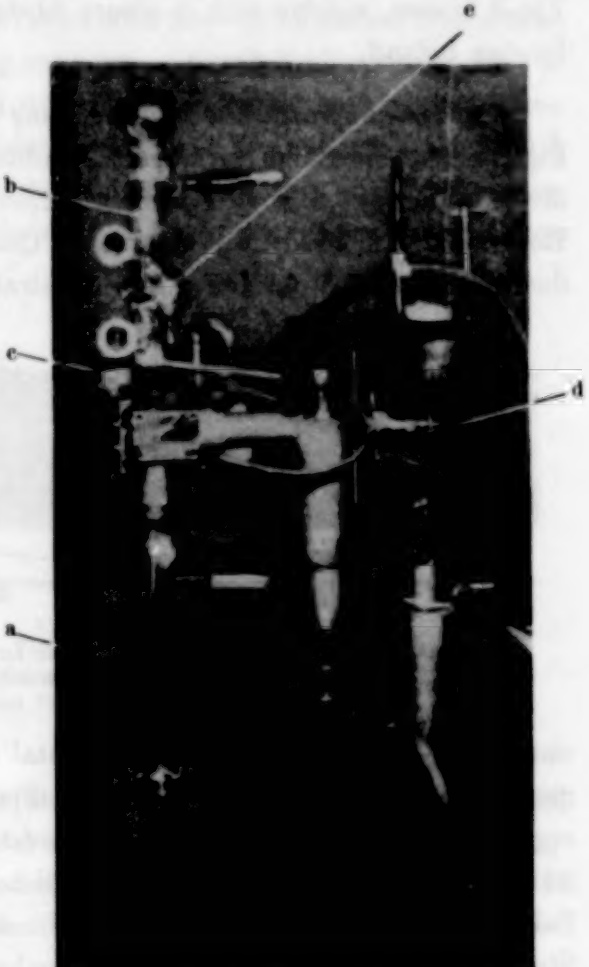


Fig. 3.
Gesamtansicht der Versuchsanordnung B.
a = Philipsrohr, b = Rohr mit zwei Beobachtungsfenstern, c = Halter für das Lenardfenster, d = Nadelventil, e = Präparathalter.

V. Versuchsergebnisse der Anordnung B. Wurde an das Philipsrohr Spannung gelegt und das Lenardfenster mit Elektronen bombardiert, so trat in gleicher Weise und bei den gleichen Anregungsbedingungen wie bei Rohr *A* die *blaue Leuchterscheinung* im gesamten Beobachtungsraum

von Rohr *B* auf. Bei eingeschwenktem Präparat (dünne Folie) war die Leuchterscheinung unterhalb des Präparates intensiver als oberhalb — entsprechend dem Befund bei Anordnung *A*. Bei ausgeschwenktem Präparathalter erstreckte sich die blaue Leuchterscheinung in gleichbleibender Intensität über das obere Beobachtungsfenster des Rohres der Fig. 3 hinaus, welches sich in einem Abstand von 110 mm von dem Lenardfenster befand.

VI. Spektrographische Untersuchung der blauen Leuchterscheinung. In Fig. 4 ist ein Spektrum der blauen Leuchterscheinung im Beobachtungsraum der Anordnung *A* wiedergegeben (Glühdraht im Philipsrohr und beide Rohre auf Hochvakuum gepumpt, Quarzoptik, Spektrograph Nr. III); das Spektrum wurde bei Kathodenstrahlbombardement der Lenardfolie

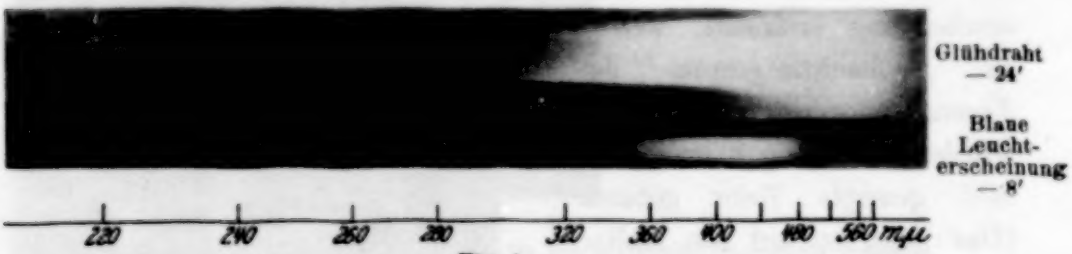


Fig. 4.
(Aufnahme BL 143) Spektrum der blauen Leuchterscheinung, sowie Spektrum des Glühfadens nach Reflexion am Präparat. Quarzoptik.

und 46 kV_{max} und 1 mA bei horizontal gestelltem Präparat (Fig. 1) aufgenommen. Zum Vergleich ist ein Spektrum dargestellt, welches sich ergibt, wenn nach dem Duchbrennen des Lenardfensters das Präparat so geneigt wird, daß das Licht des Glühfadens in den Spektrographen reflektiert wird. (Die verschiedene Höhe der Spektren erklärt sich aus der Stellung des Präparates bei den Aufnahmen.)

In Fig. 5 sind zwei Mikrophotometerkurven (Goos-Koch-Instrument der Mitteilung I) wiedergegeben, welche von Spektren der blauen Leuchterscheinung im Beobachtungsraum des Rohres *A* erhalten sind; zum Vergleich ist auch hier eine Kurve für das Spektrum des Glühdrahtes (nach Reflexion am Präparat) beigefügt.

Aus den Figg. 4 und 5 folgt, daß die blaue Leuchterscheinung ein *kontinuierliches Spektrum* aufweist. Nach zahlreichen Spektralaufnahmen an Rohren der Anordnungen *A* und *B* liegt das *Intensitätsmaximum* der blauen Leuchterscheinung (photographisch ermittelt) bei 4500 ± 50 Å; das Spektrum erstreckt sich mit wahrnehmbarer Intensität von etwa 6200 bis

3000 Å. Scharfe Grenzen werden weder im Kurz- noch im Langwelligen erhalten; das zweite Maximum in den Kurven der Fig. 5 bei großen Wellenlängen ist durch die Sensibilisierungslücke der photographischen Platten bedingt.

Die Photometerkurven sämtlicher Spektren der blauen Leuchterscheinung weisen — beginnend bei etwa 4000 Å — einen steilen Intensitätsabfall auf. In keinem Falle gelang es — sei es durch Verlängerung der Belichtungsdauer der Spektren, sei es durch Erhöhung oder Erniedrigung der Spannung und der Stromstärke — kürzere Wellenlängen als 3000 Å mit merkbarer Intensität zu erreichen. Vergleicht man die Photometerkurven der blauen Leuchterscheinung im Beobachtungsraum der Rohre

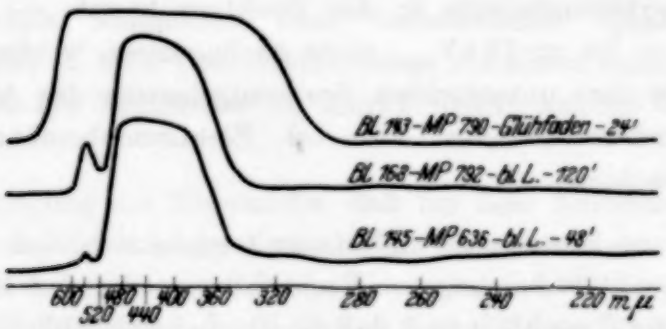


Fig. 5.
Mikrophotometerkurven der blauen Leuchterscheinung sowie des Glühfadenspektrums nach Reflexion am Präparat. Quarzoptik.

dieser Mitteilung mit den früher am Thorium usw. erhaltenen Kurven, so findet man, daß die Intensitätsverteilung in den Spektren von langen Wellen bis zu etwa 4000 Å übereinstimmt. Die Spektren der Mitteilungen II bis IV ergeben jedoch nach kurzen Wellenlängen zu einen *weniger steilen Abfall* als die der Mitteilung VI.

Die Farbe der Leuchterscheinung im Gasraum der Anordnungen *A* und *B* dieser Mitteilung ist *unabhängig vom Material der bei den Versuchen benutzten Lenardfenster*, sowie von den Präparaten, welche in die Rohre eingebracht werden: Es wurden Folien als Lenardfenster verwendet, welche aus *Aluminium*, *Nickel*, *Kupfer* und *Silber* in verschiedenen Stärken bestanden und welche von verschiedenen Bezugsquellen geliefert waren. Die Stärke der Fenster erstreckte sich von 0,08 bis 0,0089 mm. Zum Einleiten der blauen Leuchterscheinung im Beobachtungsraum war — je nach Material und Stärke der Folien — die Anwendung verschieden hoher Stromstärken notwendig; die *Spektren* zeigten bei allen Substanzen über-

einstimmende Intensitätsverteilung, entsprechend Fig. 5. *In keinem Falle traten Linien des Materials der Lenardfolien auf.*

Die *Minimalspannung*, bei welcher die blaue Leuchterscheinung im Beobachtungsraum der Rohre *A* und *B* eingeleitet werden konnte, betrug 38 kV_{max}; war einmal die blaue Leuchterscheinung im Beobachtungsraum aufgetreten, so konnte die Spannung bis minimal 24 kV_{max} erniedrigt werden, ohne daß die Leuchterscheinung verschwand. Wurde nunmehr kurzzeitig die Spannung abgeschaltet, so blieb der *Schwellenwert* von 24 kV_{max} für weitere Versuche erhalten.

Für eine bestimmte Folie nimmt die *Intensität* der blauen Leuchterscheinung mit *wachsender Stromstärke* zu; ein Einfluß *wachsender Spannung* auf die Intensitätsverteilung in den Spektren konnte — besonders im Kurzwelligen — bis zu 78 kV_{max} nicht nachgewiesen werden; in keinem Falle wurde in dem untersuchten Spannungsbereich das Auftreten einer violetten Leuchterscheinung wie bei Elektronenbombardement von Thorium beobachtet.

Nach einigen Stunden Betriebsdauer zeigt es sich, daß die Intensität der blauen Leuchterscheinung im Beobachtungsraum der Rohre der Anordnungen *A* und *B* nachläßt und daß die Erscheinung schließlich überhaupt *aufhört*. Bei einer Besichtigung der Lenardfenster findet man, daß jetzt in der Folie zahlreiche Löcher vorhanden sind, welche den Bohrungen des Halters entsprechen und welche die gleiche Größe aufweisen wie die Bohrungen selbst. Die *„Alterungserscheinung"* ist daher leicht dadurch zu erklären, daß kein Material mehr von der dünnen Folie verdampft bzw. zerstäubt wird.

Weiterhin wurde der Einfluß von *Verunreinigungen* auf das Auftreten der blauen Leuchterscheinung im Beobachtungsraum der Rohre untersucht. In erster Linie kamen Piceïn und weißer Siegellack in Frage, welche an den Beobachtungsfensten usw. Verwendung fanden. Zu diesem Zweck angestellte Versuche, bei welchen das Lenardfenster *völlig* mit Piceïn bzw. weißem Siegellack überzogen wurde, ergaben, daß die blaue Leuchterscheinung in genau gleicher Weise wie bei üblichem Betrieb der Rohre auftrat; auch das Spektrum stimmte mit dem früher erhaltenen durchaus überein. Nach diesen Versuchen zeigte es sich, daß in der Nähe der durchgebrannten Stellen der Lenardfolien Piceïn oder weißer Siegellack verdampft bzw. zerstäubt, an der gekühlten Randfläche der Fenster hingegen unverändert geblieben waren.

Wurde mit sorgfältigst gereinigten Rohren unter Vermeidung von Picein oder Siegellack gearbeitet, so trat die blaue Leuchterscheinung unter den obigen Bedingungen in der üblichen Weise auf, ohne daß irgendwelche Unterschiede gegenüber den vorherigen Versuchen erhalten werden konnten. Ein Einfluß von Picein oder Siegellack auf das Auftreten der blauen Leuchterscheinung ist daher *nicht* anzunehmen.

Zur Prüfung der Frage, ob vielleicht eine *Fluoreszenz des Quarzglases* des Beobachtungsfensters einen Einfluß auf die Beobachtungsergebnisse besitzt, wurde zum Teil ohne besonderen Beobachtungsstutzen, zum Teil mit verschiedenen Quarzglas- oder Glasfenstern an den Beobachtungsansätzen gearbeitet; in allen Fällen ergab sich jedoch in gleicher Weise das Auftreten der blauen Leuchterscheinung im Beobachtungsraum. Bei den spektrographischen Aufnahmen mit verschiedenen Quarzglasfenstern zeigten die Spektren volle Übereinstimmung, vor allem auch den starken Intensitätsabfall des Spektrums im Kurzwelligen, welcher oben erhalten wurde.

Die Widerlegung des Einwandes, daß bei dem Auftreten der blauen Leuchterscheinung die *sichtbare Emission des Glühdrahtes* eine Rolle spielen könnte, erfolgte durch die — oben bereits erwähnte — Versuchsanordnung, bei welcher ohne Glühdraht mit geringem Gasgehalt des Philipsrohres und *Stoßionisation* gearbeitet wurde. Auch hier ergab sich das gleiche Spektrum im Beobachtungsraum wie bei Hochvakuumbetrieb des Philipsrohres.

Bei allmählicher Annäherung eines *Magneten* wurde die blaue Leuchterscheinung im Beobachtungsraum zunächst schwächer und hörte schließlich ganz auf — ein Zeichen dafür, daß es sich bei den Versuchen tatsächlich um eine Mitwirkung von Elektrizitätsträgern handelt[1]).

Aus den Versuchsergebnissen der Anordnungen *A* und *B* dieser Mitteilung folgt, daß das Auftreten der blauen Leuchterscheinung im Beobachtungsraum der Rohre bei Elektronenbombardement durch zwei Ursachen bedingt sein kann, welche einzeln oder gemeinsam vorliegen können: *Verdampfung* von Material des Lenardfensters oder *Anodenzerstäubung*. Der Befund, daß in keinem Falle Linien in den Spektren erhalten werden konnten, welche von dem Material des Lenardfensters herrührten, spricht

---

[1]) Es sei nachgetragen, daß auch bei den Versuchen der Mitteilung IV, bei welchen *Thorium* in Gegenwart von Gasen auf der Antikathode des Philipsrohres mit Kathodenstrahlen bombardiert wurde, die blaue Leuchterscheinung am Thorium bei Annäherung eines Magneten verschwand.

zugunsten der letztgenannten Auffassung — zumal, wenn man die entsprechenden Ergebnisse der Mitteilungen II bis V heranzieht.

VII. Versuchsanordnung C. Bereits in Mitteilung V wurde erwähnt, daß es bei Betrieb des Philipsrohres als Ionenrohr möglich ist, kurzzeitig die blaue Leuchterscheinung während des Pumpprozesses zu erhalten. Es wurde jetzt wie folgt gearbeitet: In das Philipsrohr der Figg. 1 bis 3 (Mitteilung IV) wurde als Kathode ein Rohr von 12 mm Außen- und 9 mm Innendurchmesser eingebracht, dessen Ende sorgfältig abgerundet war und welches die gleiche Länge besaß wie der früher benutzte Einsatz mit Glühdraht; an Stelle der Kupferantikathode wurde eine einfache Messingplatte in den Boden des Rohres eingeschraubt. Das Rohr war mit einem Nadelventil versehen, wie in den Versuchen der Mitteilung IV, und wurde auf Hochvakuum gepumpt.

Wurde eine Spannung von 47 kV_{max} an das Rohr gelegt, so war bei Hochvakuum keine Leuchterscheinung im Beobachtungsraum wahrnehmbar. Wurde jetzt mit Hilfe des Lufteinlaßventils bei eingeschalteter Hochspannung der Druck im Rohr auf etwa 10^{-4} mm Hg erhöht, so trat die

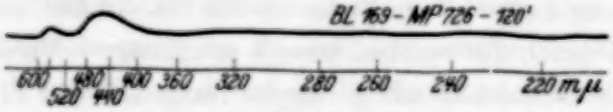


Fig. 6.
Mikrophotometerkurve der blauen Leuchterscheinung bei Anordnung *C*. Quarzoptik.

blaue Leuchterscheinung im gesamten, der Beobachtung zugänglichen Raum des Philipsrohres beliebig lange Zeit auf; der durch das Rohr gehende Strom betrug hierbei $3 \cdot 10^{-4}$ Amp.

In Fig. 6 ist eine Mikrophotometerkurve für ein Spektrum wiedergegeben, welches bei einem derartigen Versuch erhalten wurde. Die in das Rohr eingelassene Luftmenge wurde so gering gehalten, daß gerade die blaue Leuchterscheinung erhalten blieb — anderenfalls traten leicht Linien und Banden in den Spektren auf, welche das Kontinuum überdeckten —, vgl. Mitteilung V, Kapitel IV. Auf diese Weise erklärt sich die geringe Schwärzung im Spektrum der Fig. 6 trotz verhältnismäßig langer Belichtungsdauer. Das Kontinuum ist jedoch auch hier deutlich zu erkennen, sein Intensitätsmaximum liegt nach den spektrographischen Aufnahmen und in Übereinstimmung mit den Folienversuchen mit den Rohren *A* und *B* bei 4500 Å.

Auf Grund dieses Befundes wurde in die Rohre der Anordnungen *A* und *B keine Folie* als Lenardfenster (*b*) eingebracht. Bei Einschalten der

Spannung war im Beobachtungsraum der Rohre bei Hochvakuum — auch nach längerer Zeit — keine Leuchterscheinung wahrnehmbar. Wurde nun eine geringe Menge Luft in die Anordnung eingelassen, so trat die *blaue Leuchterscheinung* in allen, der Beobachtung zugänglichen Teilen der Rohre auf, welche von Kathodenstrahlen erreicht wurden (Betriebsbedingungen des Philipsrohres: 45 kV_{max}, 1 mA, Druck etwa 10^{-4} mm Hg).

VIII. Polarisation, Röntgenstrahlung. Visuell und photographisch ergaben sich in *keinem* Falle Anzeichen für eine Polarisation der blauen Leuchterscheinung im Beobachtungsraum der Anordnungen *A*, *B* und *C*. Bei allen Versuchen wurde Röntgenstrahlung erhalten, welche von dem Beobachtungsraum ausging, in welchem die blaue Leuchterscheinung auftrat. Besonders harte Komponenten konnten nicht nachgewiesen werden.

IX. Zusammenfassung. 1. Es wird gezeigt, daß bei Kathodenstrahlbombardement einer Lenardfolie im Hochvakuum oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes eine blaue Leuchterscheinung in dem gesamten, der Beobachtung zugänglichen Raum des Rohres erhalten werden kann, welcher von Kathodenstrahlen erreicht wird.

2. Die blaue Leuchterscheinung weist ein kontinuierliches Spektrum auf, dessen Intensitätsmaximum nach photographischen Bestimmungen bei 4500 $\pm$ 50 Å liegt. Im Gegensatz zu dem Spektrum der blauen Leuchterscheinung an festen Körpern zeigt das hier beobachtete Kontinuum — beginnend bei etwa 4000 Å — einen steilen Intensitätsabfall nach kurzen Wellen, welcher auch bei Änderung der Belichtungsdauer und der Anregungsbedingungen erhalten bleibt. Es gelang in keinem Falle, das Spektrum bei kleineren Wellenlängen als 3000 Å zu beobachten.

3. Bei den obigen Untersuchungen wird auf das Vorliegen von Anodenzerstäubung geschlossen. In keinem Falle werden Linien oder Banden des Materials der Lenardfolie erhalten. Das Kontinuum erweist sich als unabhängig vom Material der benutzten Folien.

4. Es wird nachgewiesen, daß die blaue Leuchterscheinung während beliebig langer Zeitdauer im gesamten Beobachtungsraum verschiedener Rohre bei Kathodenstrahlbombardement angeregt werden kann, wenn ganz geringe Gasmengen in die Rohre eingeführt werden (Druck etwa 10^{-4} mm Hg).

5. Die blaue Leuchterscheinung zeigt in keinem Falle eine Polarisation. Die Emission der Leuchterscheinung ist mit dem Auftreten von Röntgenstrahlen verbunden.

Die Mehrzahl der dargestellten Untersuchungen wurde im *Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin* durchgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich mir erlauben, Herrn Professor Dr. W. Friedrich verbindlichst für Überlassung der Arbeitsmöglichkeiten seines Instituts zu danken und für sein dauerndes Interesse und die Förderung der Untersuchungen. Mein Dank gebührt auch allen Herren und Firmen, welche die Versuche durch Überlassung von Materialien oder in anderer Weise gefördert haben, insbesondere Herrn Dr. H. Seemann für zeitweilige leihweise Überlassung eines weiteren Philipsrohres.

Cambridge, Mass., Dezember 1931.

Der heutige Stand der Ionenbeweglichkeitstheorien.

Von **Leonard B. Loeb** in Berkeley, Kalifornien.

(Eingegangen am 24. Februar 1932.)

Veranlaßt durch die unnötige Kritik einer älteren Ionentheorie des Verfassers durch M. J. Druyvesteyn wird auf die neueren Arbeiten des Verfassers, durch die seine alte Theorie überholt ist, hingewiesen und ein Überblick über den heutigen Stand der Ionenbeweglichkeitstheorien gegeben.

In einer kürzlich erschienenen Nummer der Zeitschrift für Physik, die mir soeben zugänglich geworden ist, erschien ein Artikel über eine neue Versuchsmethode zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten in Edelgasen mit Hilfe der Glimmentladung von M. J. Druyvesteyn[1]). Nach der Theorie der geschichteten Glimmentladung kann man aus Strommessungen und dem Abstand der Schichten die Geschwindigkeit bzw. Beweglichkeit der Ionen ermitteln. Obgleich Druyvesteyn selbst zugibt, daß die Methode nicht im Stande ist, genaue Werte für die meisten Edelgase zu liefern, glaubt er doch ziemlich exakte Werte für Neon gefunden zu haben. In dem Maße, wie die Theorie richtig ist und die Messungen genau sind, erscheint es durchaus möglich, daß die Werte im Neon wenigstens größenordnungsmäßig zutreffen. Druyvesteyn macht auch richtig darauf aufmerksam, daß die so gewonnenen Werte mit den aus den heutigen Theorien folgenden Werten nicht ohne weiteres verglichen werden dürfen, weil der Energiegewinn eines positiven Ions zwischen zwei Zusammenstößen von derselben Größenordnung ist wie die Energie der Wärmebewegung. Dies trifft auf alle Theorien zu, ausgenommen möglicherweise die Theorie von Lenard[2]), da man in all diesen Theorien den Energiegewinn im elektrischen Felde sowohl wie die Krümmung der freien Wege der Ionen vernachlässigt.

Nichtsdestoweniger hat Druyvesteyn seine Resultate im Neon dazu benutzt, um die Richtigkeit der gegenwärtigen Ionentheorien in gewisser Weise zu prüfen. Vom theoretischen Standpunkt ist dies Verfahren sicher

---

[1]) M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **73**, 33, 1931.

[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**, 329, 1919; **61**, 665, 1920; H. F. Mayer, ebenda **62**, 358, 1920.

nicht zulässig; praktisch kann es jedoch, wie die Resultate von mir[1]) und meinem Assistenten Yen[2]) aus den Jahren 1916 und 1917 zeigen, manchmal mit Recht angewandt werden. Es ist damals experimentell gezeigt worden, daß in elektrischen Feldern von bis zu etwa 10000 Volt/cm die Beweglichkeiten der Ionen ungefähr konstant bleiben. Ähnliche Resultate hat Chattock[3]) in der Spitzenentladung gefunden. Dieser Tatbestand kann davon herrühren, daß einerseits die vergrößerte Wärmebewegung der Ionen in hohen Feldern die Beweglichkeit reduziert, während sie andererseits in fast demselben Maße, wegen der Persistenz der Geschwindigkeiten und der Krümmung der freien Wege in der Feldrichtung wächst.

Unter diesen Umständen hat Druyvesteyn mit Recht auf eine genauere Entscheidung zwischen einigen der vorhandenen Theorien verzichtet. Anders verfährt er mit einer Theorie von mir aus dem Jahre 1924[4]), indem er behauptet, daß seine Resultate endgültig gegen diese Theorie sprechen. Leider sind Druyvesteyn anscheinend die vielen Arbeiten über Gasionenbeweglichkeiten, die von mir seit dem Jahre 1924 veröffentlicht worden sind, unbekannt.

Die Theorie, die aus dem Jahre 1924 stammt, ist die Anwendung einer Theorie von J. J. Thomson[5]) über die Energieverluste eines Ions im elektrischen Felde infolge der dielektrischen Anziehungskräfte zwischen punktförmigen Ionen und reellen Molekülen, die sich mit der inversen fünften Potenz anziehen. Die Folgen einer solchen Theorie waren höchst interessant, indem sie zeigen, daß man ohne weitere Annahmen über die Beschaffenheit der Ionen die Beweglichkeiten der gewöhnlichen Ionen aus der oben genannten Anziehungskraft größenordnungsmäßig ausrechnen kann. Wie ich später gezeigt habe, ist diese Theorie, abgesehen von einer numerischen Konstanten, identisch mit einem Spezialfall einer umfangreicheren Theorie von Langevin[6]). Die vollständige Langevinsche Theorie ist auch dieselbe, die in der ein wenig von Hassé abgeänderten Form die Resultate von Druyvesteyn am besten wiedergibt. Schon im Jahre 1926[7]) habe ich in einem Artikel in dem Journal of the Franklin Institute gezeigt, daß die obenerwähnte Theorie von mir, die den Spezialfall der Langevinschen

---

[1]) L. B. Loeb, Phys. Rev. **8**, 633, 1916.
[2]) K. I. Yen, ebenda **9**, 337, 1918.
[3]) M. Chattock, Phil. Mag. **48**, 401, 1899.
[4]) L. B. Loeb, Phil. Mag. **48**, 446, 1924; **49**, 518, 1925.
[5]) J. J. Thomson, ebenda **47**, 342, 1924.
[6]) P. Langevin, Ann. chim. phys. **5**, 245, 1905.
[7]) L. B. Loeb, Journ. Franklin Inst. **201**, 290, 1926.

Theorie einschließt, nicht auf wirkliche Ionen anwendbar sei, und ich gebe im einzelnen die Gründe dafür an. Dasselbe tue ich auch im Kapitel 11 über die Ionenbeweglichkeiten in meinem Buche über die kinetische Gastheorie[1]).

Es ist darum nicht überraschend, daß meine Theorie in dem erwähnten Falle von Neon versagt. Es ist nur schade, daß eine Theorie, die ich längst selbst kritisiert und zurückgezogen habe, so aus der Vergessenheit hervorgezogen und auf Grund des heutigen Standes der Ionenwissenschaft unbarmherzig kritisiert wird.

Über die Ionenbeweglichkeitstheorien nach unseren heutigen Kenntnissen auf diesem Gebiet habe ich mich öfters in meinen letzten Veröffentlichungen geäußert. Weil es wahrscheinlich ist, daß auch anderen außer Druyvesteyn meine späteren Arbeiten entgangen sind, möchte ich auf diese Arbeiten hier kurz hinweisen. Zuerst ist der oben zitierte Artikel im Journal of the Franklin Institute (1926)[2]) zu erwähnen, in dem eine Übersicht über die Ionentheorien im Lichte des derzeitigen Standes der Kenntnis der Natur des Ions gegeben ist. Im wesentlichen sind die dort aufgestellten zusammenfassenden Behauptungen richtig. Nur in einem Gebiet möchte ich die Schlüsse, die ich damals gezogen habe, abändern. Das liegt daran, daß ich bei der Beurteilung der experimentellen Resultate dem Massenfaktor heute viel weniger Gewicht geben möchte als früher. In den letzten Jahren ist nämlich die Wichtigkeit des Ladungsaustausches zwischen geladenen Atomen oder Molekülen und anderen Molekülen durch Experimente, wie die von Kallmann und Rosen[3]) klargestellt worden; man muß daher annehmen, daß solche Ladungswechsel sehr viel häufiger vorkommen als man früher glaubte. Dieser Umstand macht es unmöglich, Schlüsse aus den Resultaten der Experimente von Wellisch, Franck und Tyndall und Grindley[2]) zu ziehen, da, abgesehen von den Messungen mit radioaktiven Ionen die Natur des Ladungsträgers ganz unbekannt ist. Eine spätere Übersicht über die Kenntnisse von der Natur des Ions und über die Beweglichkeitstheorien erschien in einem Artikel im Physical Review[4]) (1928), in dem ich die Resultate der Beweglichkeitsmessungen in Gasgemischen zusammengestellt und eingehend vom Standpunkt der Ionenbeweglichkeitstheorien diskutiert habe. In dieser Veröffentlichung habe ich wieder auf

[1]) L. B. Loeb, Kinetic Theory of Gases, New York, Mc Graw Hill, 1927; Chapter 11, 470.
[2]) L. B. Loeb, Journ. Franklin Inst. **201**, 290, 1926.
[3]) H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **58**, 52, 1929.
[4]) L. B. Loeb, Phys. Rev. **32**, 81, 1928.

die Nichtanwendbarkeit meiner früheren Theorie hingewiesen[1]). Ferner habe ich in einer Arbeit[2]) im Physical Review (1931) über die Beweglichkeiten des Na^+-Ions in H_2 und N_2, wo es zum ersten Male wirklich möglich war, Theorie und experimentelle Beweglichkeit zu vergleichen, eingehend die Schwierigkeiten einer exakten theoretischen Behandlung der Bweglichkeitsgleichung auseinandergesetzt. Schließlich haben Resultate von Fontell[3]) und von Zeleny[4]), zusammen mit den sauberen Resultaten meines Schülers Bradbury[5]), die durch die Anwendung einer kleinen Modifikation der Tyndall- und Grindleyschen Absolutmethode zur Beweglichkeitsmessung in wirklich reinen Gasen erhalten werden, Anlaß gegeben zu einer späteren Veröffentlichung im Physical Review[6]) 1931), in welcher einige Fragen über die Natur der Ionen, die uns früher entgangen waren, in einer befriedigenden Weise gelöst sind. Zu derselben Zeit wurden auch die Resultate meines früheren Schülers Luhr über die Masse der Ionen in der Glimmentladung veröffentlicht, die mit den oben erwähnten Erklärungen in gutem Einklang stehen.

Von allen diesen Arbeiten kann man zusammenfassend sagen:

1. Daß im allgemeinen das normale Gasion, wie es gewöhnlich untersucht wird, aus einem geladenen Kern (Molekül oder Atom, das entweder meistens *ein* Elektron verloren oder *ein* Elektron aufgenommen hat), besteht, der an *ein* oder *meistens zwei* neutrale Moleküle ziemlich fest gebunden ist.

2. Die Partner oder angehefteten Moleküle sind je nach dem Ladungszeichen und der chemischen Beschaffenheit des Gases oder der chemischen Beschaffenheit der Verunreinigungen des Gases fest elektrochemisch gebunden, ähnlich wie die komplexen Lösungsionen, z. B. $NH_3 \cdot H^+$, $Cu^{++} \cdot CN_2$ usw. Die Ionenaffinität der Moleküle wird man bald durch die Strukturanalyse der Gasmoleküle durch Untersuchungen des Dipolmoments des Kerreffektes und des Depolarisationsgrades vorauszusagen imstande sein. So kann man heute verstehen, warum die positiven Ionen Äther, Cyanwasserstoff, Amine, Stickoxyde und Ozon selektiv anlagern, während die negativen Ionen Halogenwasserstoffe, Halogene, Wasserdampf und Alkohol und beide Ionen SO_2 und mehr komplexe organische Moleküle anlagern. Wegen des Platzmangels in der nächsten Umgebung eines ge-

[1]) L. B. Loeb, Phys. Rev. **32**, 81, 1928.
[2]) L. B. Loeb, ebenda **38**, 549, 1931.
[3]) Nils Fontell, Commen. Phys.-Math. Soc. Scient. Fenn. **23**, 7, 1931.
[4]) John Zeleny, Phys. Rev. **34**, 310, 1929.
[5]) N. E. Bradbury, Phys. Rev. **37**, 1311, 1931; **38**, 1905, 1921.
[6]) L. B. Loeb u. N. E. Bradbury, Phys. Rev. **38**, 1716, 1931.

ladenen Moleküls und der Abstoßung zwischen den Resten der angelagerten Moleküle ist es wahrscheinlich, daß sich in der Regel nicht mehr als zwei aktive Moleküle zurzeit fest an ein Ion anlagern werden, genau so wie es bei den komplexen Ionen in den wässerigen Lösungen der Fall ist.

3. Wegen der vielen Zusammenstöße, die die Ionen zwischen dem Ionisationsakt oder der Zeit der Entstehung und dem Zeitpunkt der Messung erleiden können (meistens mehr als 10^5 bei Atmosphärendruck), ist es klar, daß man wenig über die Anlagerungsprodukte voraussagen kann, weil die Natur der Verunreinigungen nie genau bekannt ist. Es gibt solche Verunreinigungen, die sich beim ersten Zusammenstoß mit dem Ion anlagern und eine sehr feste Bindung haben. Es gibt andere, die sich nicht so schnell anlagern und die sich entweder fest oder lose binden. Je nach Menge der Verunreinigungen eines Gases, der Festigkeit ihrer Bindung und Bindungswahrscheinlichkeit wird man manchmal ein, manchmal ein anderes Bindungsprodukt finden, je nach dem Alter der Ionen. So wird es oft vorkommen, daß die ersten Anlagerungsprodukte die häufigsten Verunreinigungen oder die Gasmoleküle selbst sind. Sind diese fest gebunden, so ist das Ion stabil und die Beweglichkeit ändert sich nicht mit der Zeit. Gibt es seltene oder aktivere Fremdmoleküle, die fester gebunden werden als die zuerst gebundenen, so wird sich in einem gegebenen Zeitintervall das erste Anklebungsprodukt in das stabilere Produkt wandeln. So kann es vorkommen, daß das Ion mit der Zeit verschiedene Formen mit verschiedener Beweglichkeit zeigen wird, wie es vielfach beobachtet worden ist.

4. Es gibt zweifellos Fälle, wo der Kern oder der Ladungsträger sich mit der Zeit ändert, wie die Arbeiten von Kallmann und Rosen bei niedrigen Drucken zeigen. In den Experimenten mit Na^+-Ionen war diese Schwierigkeit wegen der niedrigen Ionisierungsspannung des Na gegenüber den Versuchsgasen vermieden. In den Versuchen von Tyndall und Powell[1]) in Helium könnte vielleicht ein Austausch von Ladungen vorkommen, analog dem Ladungswechsel von He-Kanalstrahlen, wie es Hassé[2]) rechnerisch durchgeführt hat.

5. Außer im Falle der Anlagerung von sehr großen organischen Molekülen kann die Anlagerung nur Veränderungen der Beweglichkeiten von der Größenordnung der Verschiedenheit der Beweglichkeiten von positiven

---

[1]) A. M. Tyndall u. C. F. Powell, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 162, 1930; **134**, 125, 1931.

[2]) H. R. Hassé, Phil. Mag. **1**, 139, 1926; derselbe u. M. Cook, ebenda **12**, 554, 1931; dieselben, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 196, 1929.

und negativen Ionen hervorrufen. Das geht klar aus den Messungen in Ionengemischen hervor. Außerdem beobachtet man jedoch, daß die Beweglichkeiten bzw. Diffusionsgeschwindigkeiten der Ionen sehr viel kleiner sind als man sie für Ionen erwarten würde, die die neutralen Moleküle nicht anziehen. Daß diese ungefähr fünfmalige Verringerung durch die elektrische Anziehung zu erklären ist, folgt aus der größenordnungsmäßigen Übereinstimmung zwischen den beobachteten Beweglichkeiten und denen, die aus irgendeiner der mit dielektrischen Anziehungskräften, die mit der inversen fünften Potenz des Abstandes gehen, arbeitenden Theorien (einschließlich der falschen Theorie des Verfassers dieses Artikels) hervorgehen.

6. Welche von all den vorgeschlagenen Theorien der Wirklichkeit am nächsten kommt, ist heute schwer zu sagen. Unter den Annahmen, die Langevin in seiner klassischen, die dielektrischen Kräfte ins Spiel bringenden Theorie macht, scheint dem Verfasser diese Theorie fast ebenso befriedigend zu sein wie irgendeine andere. H. A. Kramers, der auf Veranlassung des Verfassers die Langevinsche Theorie vom modernen Standpunkt aus studiert hat, schien ebenfalls der Meinung zu sein, daß die Theorie ungefähr so befriedigend ist wie man es zurzeit erwarten kann. Die spätere Theorie von Hassé[1]) kann in einigen Punkten eine Verfeinerung und Verbesserung der Langevinschen Theorie bieten. Die Schwierigkeit dieser Theorie liegt, wie der Verfasser öfters ausgesprochen hat, in der Unmöglichkeit, die dielektrischen Kräfte zwischen Ladung und neutralen Molekülen bei Abständen von einigen Molekülradien richtig abzuschätzen. Insofern ist die Theorie fehlerhaft. Es kann sein, daß die Polarisierbarkeit in den sehr divergenten, unregelmäßigen und hohen elektrischen Feldern in der Nachbarschaft eines Ions nicht wesentlich von der Polarisierbarkeit in schwächeren homogenen Feldern verschieden ist. In diesem Falle sollte die Langevinsche oder Langevin-Hassésche Theorie ungefähr richtig sein. Man könnte heute auch die Abstoßungskräfte zwischen Ion und Molekül auf Grund der neuen Wellenmechanik ausrechnen und die Langevinsche Theorie in dieser Richtung noch etwas verbessern, was hauptsächlich bei kleinen Ionenradien in Frage kommt. Abgesehen von diesen zwei Punkten scheint die Theorie im wesentlichen befriedigend zu sein.

7. Man muß jedoch große Vorsicht brauchen, wenn man über die experimentelle Prüfung der Theorien sprechen will, denn man muß sehr

[1]) H. R. Hassé, Phil. Mag. **1**, 139, 1926; H. R. Hassé and M. Cook, ebenda **12**, 554, 1931; Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 196, 1929.

sorgfältig abwägen, ob die experimentellen Bedingungen so sind, daß das untersuchte Ion seiner Natur nach sicher bekannt ist. Zurzeit gibt es meines Wissens nur zwei solcher Untersuchungen. Die eine von mir mit Na^+ in N_2 und H_2, bei der die Beweglichkeiten in 10^{-5} Sekunden nach der Entstehung gemessen wurden, wo aber wegen der ungenau bekannten Gasdichte die Resultate einen Fehler von ungefähr 10% haben können, und die sehr schönen Resultate von Tyndall und Powell[1]) in reinem Helium in Zeiten von 10^{-5} Sekunden. Die Resultate von Druyvesteyn könnten auch dazu gehören, wenn man sicher wäre, daß wegen der hohen Energie der Ionen kein wesentlicher Fehler hineinkommt.

Berkeley, California, Physikalisches Institut der Universität Kalifornien, 25. Januar 1932.

[1]) A. M. Tyndall, and C. F. Powell, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 162, 1930; **134**, 125, 1931.

Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper.

[Erwiderung auf die Bemerkungen von W. Gerlach[1]).]

Von **L. v. Hámos** in Braunschweig und **P. A. Thiessen** in Göttingen.

(Eingegangen am 1. März 1932.)

R. Becker hat eine Theorie aufgestellt, wonach auch ein für die gewöhnliche Anschauung magnetisch homogener Körper unter gewissen Umständen aus Bezirken verschiedenen magnetischen Verhaltens zusammengesetzt sein muß[2]). Dieser Fall muß z. B. bei mechanisch beanspruchtem, weichem Eisen vorliegen.

Das Ziel unserer Untersuchung war der Nachweis des Entstehens derartiger Bezirke. Dabei sollte auch die Frage nach der Größe dieser Bezirke in gewissen konkreten Fällen beantwortet werden, eine Frage, die in der Beckerschen Arbeit zunächst noch vollkommen offen gelassen wurde. Soweit uns bekannt, sind unter diesem Gesichtspunkt vor uns noch keine magnetische Strukturuntersuchungen angestellt worden.

Da bei unseren Versuchen die Empfindlichkeit aller bisherigen Methoden (auch der von W. Gerlach zitierten) nicht ausreichte, sind wir zu der Verwendung von kolloid verteiltem Eisen als Indikator übergegangen. Wir sind uns durchaus bewußt, daß diese Methode Analogien bietet zu dem Eisenfeilichtverfahren[3]). Sie verfeinert dieses aber erheblich und geht auch in mancher Hinsicht über dieses hinaus[4]). Es hat uns vollkommen ferngelegen, den Anspruch zu erheben, etwa die Eisenfeilichtmethode neu entdeckt zu haben.

---

[1]) W. Gerlach, ZS. f. Phys. **74**, 128, 1932.

[2]) R. Becker, ebenda **62**, 235, 1930.

[3]) Selbstverständlich wissen auch wir, daß die Normalkomponente, die bei mäßigen Feldern für das Zustandekommen der Strukturbilder maßgebend ist, bei Annäherung an die Sättigung gegen Null konvergiert. Trotzdem wird der Belag unserer Schlifffläche bei Annäherung an die Sättigung sehr dicht. Die Ursache für diesen Befund ist das tangential zur Schlifffläche gerichtete Gesamtfeld, welches den Indikator fadenförmig zwischen den Polschuhen anordnet, so, als ob statt unserem Probestück nur eine Glasplatte als Unterlage gedient hätte. W. Gerlach hat uns offenbar mißverstanden, wenn er annimmt, daß wir für diese dichte Struktur auch die Normalkomponente verantwortlich machen.

[4]) Die schönen Aufnahmen von F. Bitter, Phys. Rev. **38**, 1903, 1931, Nr. 10, zeigen, daß die Kolloidmethode zu außerordentlich aufschlußreichen Resultaten führen kann.

(Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Hyperfeinstrukturen von Bleilinien im Wellenlängengebiet von λ 5000 bis λ 8000. Nachweis der Bleiisotope 204.

Von **H. Schüler** in Potsdam und **E. G. Jones**[1]) Nottingham, England, z. Zt. in Potsdam.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. März 1932.)

In der nachstehenden Arbeit wird über den spektroskopischen Nachweis einer neuen Bleiisotope berichtet. Es handelt sich um eine Isobare von Hg_{204}, Pb_{204}, mit einem Mengenanteil von der Größenordnung von 1%. Es wird das Gebiet λ 5000 bis λ 8000 untersucht und eine Anzahl Hyperfeinstrukturterme festgelegt. In bezug auf den Isotopenverschiebungseffekt ergibt sich die Möglichkeit, die relative Lage der einzelnen Isotopenterme gegeneinander festzustellen, und zwar liegt sowohl im Pb I- als auch im Pb II-Spektrum das Pb_{208}-Niveau tiefer als das von Pb_{206}. Im übrigen sind alle beim Hg festgestellten typischen Erscheinungen des Isotopenverschiebungseffektes auch beim Pb gefunden.

Wie von J. E. Keyston und einem der Verfasser[2]) vermutet und von Kopfermann[3]) sichergestellt worden ist, besitzen die beiden geraden Bleiisotopen (206 und 208) das Kernmoment $I = 0$ und die ungerade (207) $I = {}^1/_2$. Aber bereits frühere Aufnahmen der Verfasser von Bleihyperfeinstrukturen ließen bei der Bogenlinie λ 7228 Andeutungen einer sehr schwachen Komponente erkennen, die nicht zu den drei genannten Isotopen gehören konnte. Da es sich um eine Komponente von sehr geringer Intensität handelte, haben wir nunmehr die Lichtquelle[4]) durch einige Verbesserungen so lichtstark gemacht, daß es möglich wurde, diese Erscheinung sicherzustellen und zu erklären. Es wurden Pb-Linien im Gebiet λ 5000 bis 8000 untersucht. Infolge der lichtstarken Lampe war es möglich, Hyperfeinstrukturen auch von schwächeren Linien aufzunehmen und ihre Termaufspaltungen festzulegen.

Nachweis von Pb_{204}. Wie bereits in den Naturwissenschaften berichtet[5]), zeigen außer dem Strukturbild von λ 7228 auch die Strukturbilder von

[1]) London University Travelling Student.
[2]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **68**, 174, 1931.
[3]) H. Kopfermann, Naturwissenschaften **19**, 400 und 675, 1931.
[4]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926.
[5]) H. Schüler u. E. G. Jones, Naturwissenschaften **20**, 171, 1932.

λ 5201, 5005 (s. unten Fig. 2) und 5609 (s. unten Fig. 4) eine überzählige schwache Komponente, die immer da erscheint, wo im Hinblick auf den Isotopenverschiebungseffekt die Linie der Isotope 204 liegen sollte; denn die Beobachtungen am Quecksilber[1]) haben gezeigt, daß bei einem Element mit mehreren geraden Isotopen der Isotopenverschiebungseffekt sich darin äußert, daß die geraden Isotopen in der Reihenfolge der Atomgewichte in etwa äquidistanten Abständen aufeinanderfolgen. Für die Vermutung, daß die überzählige Komponente vielleicht nur eine Teilintensität von einer neuen geraden Isotope darstellen könnte, haben wir keine Anhaltspunkte finden können, so daß wir auf Grund unserer Beobachtungen diese Komponente als Pb_{204} deuten müssen. Pb_{204} ist bei sämtlichen Bleilinien beobachtet worden, die eine ausreichende Intensität aufweisen, und bei denen Pb_{204} nicht zufällig durch eine Teilkomponente von Pb_{207} verdeckt ist. Auf jeden Fall ist die Annahme, daß es sich um Pb_{204} handelt, mit allen unseren Beobachtungen im Einklang. Über die Mengenverhältnisse der Isotopen läßt sich folgendes sagen: Aston gibt $Pb_{208} : Pb_{206} : Pb_{207} = 7 : 4 : 3$ an. Die Intensitäten der Hyperfeinstrukturen stehen nicht im Widerspruch damit[2]). Bei λ 7228 spaltet Pb_{207} in die Teilintensitäten 9 : 5 : 1 (relativ) auf, und ein Vergleich zeigt, daß Pb_{204} etwas schwächer als die schwächste Pb_{207}-Komponente ist. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich der Pb_{204}-Anteil in gewöhnlichem Blei von der Größenordnung 1%. Mit der Festlegung dieser neuen Isotope ist ein weiteres Paar isobarer Elemente (Pb_{204} und Hg_{204}) gefunden. Die Isotope Pb_{209}, deren Existenz von Aston[3]) diskutiert worden ist, haben wir bisher nicht nachweisen können, so daß ihr Mengenanteil sicher kleiner als 1% sein muß.

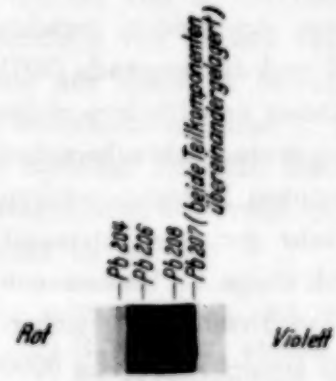


Fig. 1.
Pb I, λ 5201, aufgenommen mit 15 mm Fabry-Perot Etalon.

Da die bisher bekannten Bleiisotopen (208, 206 und 207) als Endprodukte radioaktiver Zerfallsreihen auftreten, so entsteht die Frage, ob nicht auch Pb_{204} als Endprodukt vorkommt. Es wäre interessant, radioaktives Blei daraufhin spektroskopisch zu untersuchen.

---

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931; H. Schüler u. E. G. Jones, ebenda **74**, 631, 1932.

[2]) Die im Sichtbaren liegenden Linien sind sehr geeignet zur Bestimmung der Mengenverhältnisse; wir beabsichtigen, diesbezügliche Messungen auszuführen.

[3]) F. W. Aston, Nature **120**, 224, 1927.

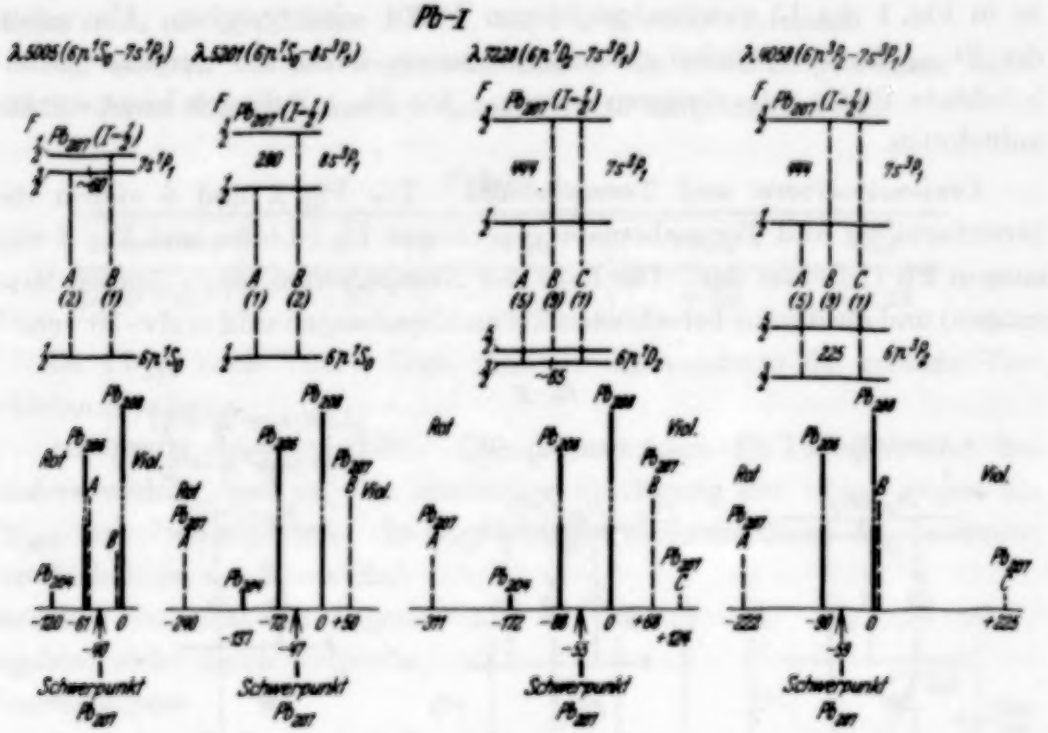

Pb-I
λ 5005 (6p² ³P₀ – 7s ³P₁)
λ 5201 (6p² ³P₂ – 8s ³P₁)
λ 7229 (6p² ¹D₂ – 7s ³P₁)
λ 9059 (6p² ³P₂ – 7s ³P₁)
Rot
Viol.
Schwerpunkt
Pb 207

Fig. 2.

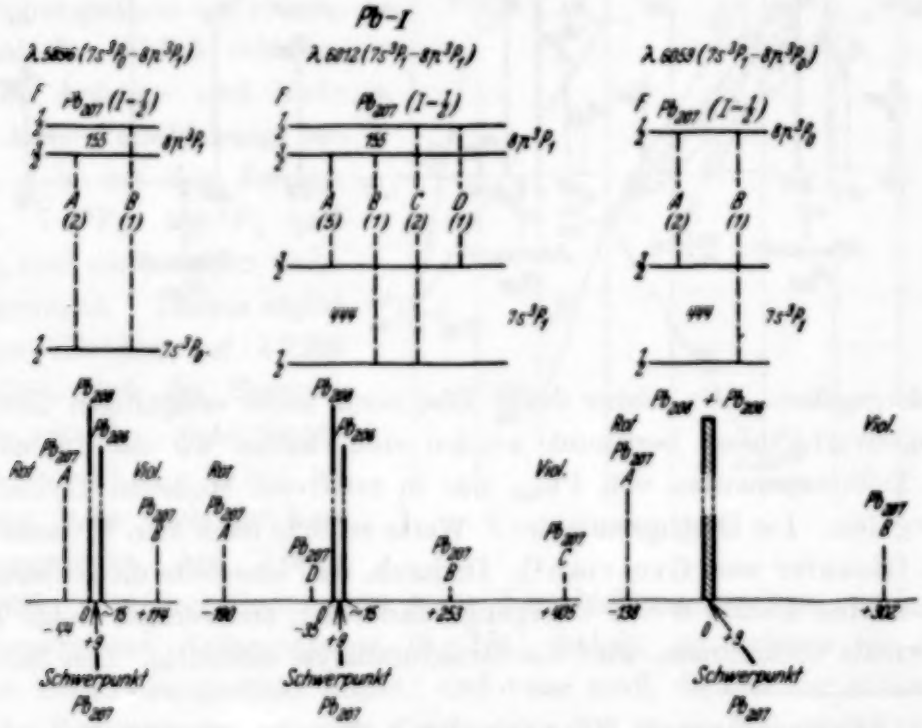

Pb-I
λ 5856 (7s ³P₀ – 8p ³P₁)
λ 6012 (7s ³P₁ – 8p ³P₁)
λ 6853 (7s ³P₁ – 8p ³P₀)
Rot
Viol.
Schwerpunkt
Pb 207

Fig. 3.

Als Beispiel, wie die neue Isotope spektroskopisch in Erscheinung tritt, ist in Fig. 1 das 15 mm-Etalonbild von λ 5201 wiedergegeben. Um neben der Pb_{204} die Hauptlinien getrennt zu zeigen, haben wir nur eine mittelbelichtete Platte reproduzieren können. Die Pb_{204} läßt sich leicht stärker aufnehmen.

Linienstrukturen und Termschemata. Die Fig. 2 und 3 stellen die Strukturbilder und Termschemata von einigen Pb I-Linien und Fig. 4 von einigen Pb II-Linien dar. Die Lage der Komponenten (nach eigenen Messungen) und die daraus berechneten Termaufspaltungen sind in $\Delta\nu \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$

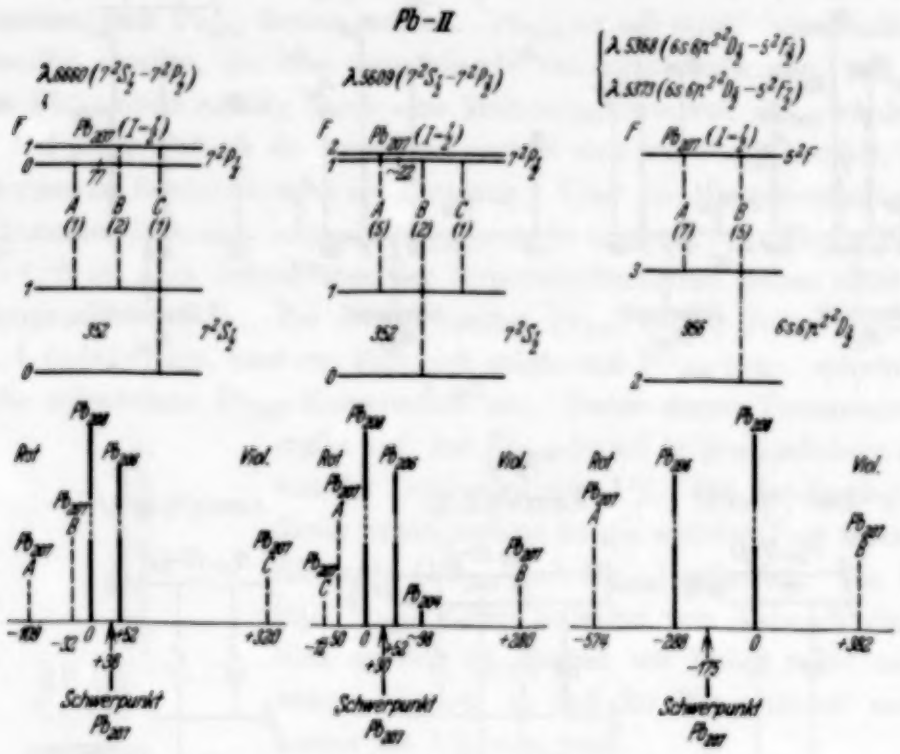


Fig. 4.

wiedergegeben. Da bisher beim Blei noch keine endgültigen Isotopenmengenverhältnisse bestimmt worden sind, haben wir die Intensitäten der Teilkomponenten von Pb_{207} nur in relativem Maße im Termschema angegeben. Die Bestimmung der F-Werte erfolgte nach dem Niveauschema von Gieseler und Grotrian[1]). Dadurch, daß einerseits die untersuchten Linien eine Anzahl $0 \to 1$-Übergänge darstellen, andererseits einige Terme mehrmals vorkommen, wird die Strukturanalyse eindeutig. Den Isotopen-

[1]) H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 377, 1926; H. Gieseler, ebenda **42**, 265, 1927.

verschiebungseffekt haben wir außer an den in den Figuren wiedergegebenen Linien noch an den Linien λ 5107, 5090 und 5006 bestimmt.

Auf unseren Platten zeigte sich immer die nicht eingeordnete Linie λ 5545, deren Struktur durch folgende Werte dargestellt wird:

Tabelle 1.

Komponente	A_{207}	Pb_{208}	Pb_{206}	B_{207}
$\Delta\nu\ 10^{-3}\,cm^{-1}$	— 82	0	+ 59	+ 122

Da Pb_{206} nach Violett liegt, muß ihr Anfangsterm die größere Verschiebung haben.

Isotopenverschiebungseffekt. Die untersuchten Pb I-Linien sind besonders wichtig, weil sie eine eindeutige Festlegung der Pb_{206}- gegen die Pb_{208}-Terme ermöglichen. In Fig. 5 sind im Termschema die Isotopenverschiebungen der Terme dargestellt. Die relativen Lagen ergeben sich durch folgende Überlegungen.

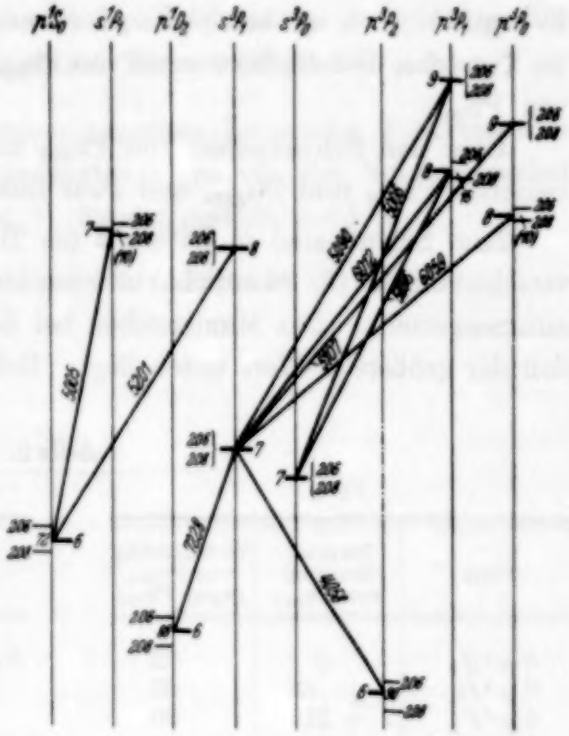


Fig. 5.

Aus der Tatsache, daß λ 5090, 5006 und 5107 keinen Verschiebungseffekt aufweisen, ist wohl der Schluß zulässig, daß ihre Anfangs- und Endterme keine Verschiebung besitzen, d. h. bei den Termen $7\,s\,^3P_1$, $7\,s\,^3P_0$, $9\,p\,^3P_1$ und $9\,p\,^3P_0$ sind die Isotopen nicht mehr getrennt. Daraus ergibt sich, im Hinblick auf λ 7228 und 4058, daß die Energieniveaus von Pb_{208} tiefer liegen als die von Pb_{206}. Damit im Einklang steht auch der Verschiebungseffekt bei λ 6012 und 5896. Da ihre Endniveaus keine Verschiebung besitzen und sie ein gemeinsames Anfangsniveau ($8\,p\,^3P_1$) haben, so müssen sie den gleichen Verschiebungseffekt zeigen; und zwar muß, da hier der Anfangsterm die Verschiebung aufweist, die Isotope 206 gegen 208 nach Violett liegen. Die Beobachtung (s. Fig. 3) bestätigt diese Erwartung. Die

Fig. 5 läßt erkennen, daß bei den p-Konfigurationen ein merklicher Isotopenverschiebungseffekt existiert, während die s-Konfigurationen im wesentlichen keine Verschiebung zeigen. In bezug auf den $7\,s\,^1P_1$-Term ist zu bemerken, daß λ 5005 (s. Fig. 2) eine exakte Bestimmung des Abstandes Pb_{208}—Pb_{206} nicht zuläßt, weil je eine Komponente von Pb_{207} ungefähr mit Pb_{208} und Pb_{206} zusammenfällt. Wenn auch bei den Linien λ 5896, 6012 und 6059 die kleinen Verschiebungen von 10 bis 15 Einheiten nur qualitativ zu bewerten sind, so ist doch die Lage von Pb_{206} gegen Pb_{208} (ob nach Rot oder nach Violett) bei allen Linien zweifelsfrei bestimmt.

Über die relative Lage der Isotopenterme im Pb II-Spektrum ergibt sich aus unseren Beobachtungen folgendes. Da die Hyperfeinstrukturen von λ 5373 ($6\,s\,6\,p^2\,^2D_{5/2} - 5\,^2F_{7/2}$) und λ 5368 ($6\,s\,6\,p^2\,^2D_{5/2} - 5\,^2F_{5/2}$) identisch sind, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Verschiebung beim gemeinsamen Endterm liegt, der gleichzeitig ein komplexer Term ist, wodurch auch der große Verschiebungseffekt ($\Delta\nu = 288$) erklärlich wird. Es ergibt sich so, wie bereits Kopfermann[1]) gefunden hat, auch für Pb II die Tatsache, daß die Termwerte von Pb_{208} größere Energie besitzen als die von Pb_{206}.

Über den Schwerpunkt von Pb_{207} läßt sich aussagen, daß er immer zwischen Pb_{208} und Pb_{206}, und zwar immer näher an Pb_{206} liegt.

Zum Schluß sind in Tabelle 2 die Termaufspaltungen und Isotopenverschiebungen für sämtliche untersuchten Pb I- und Pb II-Terme zusammengestellt. Das Minuszeichen bei den Termaufspaltungen bedeutet, daß der größere F-Wert unten liegt. Beim Pb II zeigt ein Vergleich der

Tabelle 2.

Pb I

Term	Termaufspaltung von Pb_{207}	Verschiebung von Pb_{206} gegen Pb_{208}
$6\,p\,^1S_0$	0	72
$6\,p\,^1D_2$	+ 65	88
$6\,p\,^3P_2$	+ 225	90
$8\,p\,^3P_0$	0	~ 10
$9\,p\,^3P_0$	0	0
$8\,p\,^3P_1$	— 155	~ 15
$9\,p\,^3P_1$	(— 150)	0
$7\,s\,^3P_0$	0	0
$7\,s\,^3P_1$	+ 444	0
$8\,s\,^3P_1$	+ 290	0
$7\,s\,^1P_1$	— 60	(10)

Pb II

Term	Termaufspaltung von Pb_{207}	Verschiebung von Pb_{206} gegen Pb_{208}
$6\,s\,6\,p^2\,^2D_{5/2}$	+ 956	288
$7\,^2P_{1/2}$	+ 77	52
$7\,^2P_{3/2}$	+ 22	52
$7\,^2S_{1/2}$	+ 352	0
$5\,^2F_{5/2}$	0	0
$5\,^2F_{7/2}$	0	0

[1]) Nach freundlicher mündlicher Mitteilung.

Aufspaltungen von $7\,^2P_{1/2}$ und $7\,^2P_{3/2}$, daß wohl der $7\,^2P_{3/2}$-Term eine geringere Aufspaltung hat als der $7\,^2P_{1/2}$-Term, daß aber der Unterschied zwischen beiden nicht so anomal groß ist wie bei den Tl I-Termen[1]) $6\,^2P$ und $6\,^2P_{3/2}$; andererseits zeigen auch hier die ^2P-Terme etwa den gleichen Verschiebungseffekt, während $^2S_{1/2}$ keine Verschiebung aufweist. Wenn man zu den bisher bekannten Hyperfeinstrukturen von Cd, Tl und Hg die oben mitgeteilten Beobachtungen am Blei hinzunimmt, so zeigen sich bei der Beschreibung des Isotopenverschiebungseffektes, den man bei schweren Elementen beobachtet, bestimmte Gesetzmäßigkeiten. Es ergibt sich bisher ohne Ausnahme, daß die geraden Isotopen immer in der Reihenfolge der Atomgewichte aufeinanderfolgen, und daß die Schwerpunkte der ungeraden Isotopen die gleiche Reihenfolge einhalten. Schließlich scheint die unsymmetrische Lage der ungeraden zwischen den entsprechenden geraden Isotopen in dem Sinne, daß die ungerade Isotope immer näher der kleineren geraden ist, eine ganz allgemeine Erscheinung zu sein, ebenso wie die Beobachtung, daß innerhalb eines Spektrums die größten Verschiebungen immer bei den komplexen Termen festgestellt werden.

Der für diese Untersuchungen benutzte Zeisssche Prismenvorzerlegungsapparat ist uns in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden.

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931.

Abhängigkeit der Ionisation durch γ-Strahlen von der Temperatur.

Von **Kurt Wolff** in Halle a. d. S.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. März 1932.)

Die Ionisation durch γ-Strahlen in einem geschlossenen Gefäß erweist sich als temperaturabhängig. Bei der benutzten Anordnung stieg bei CO_2-Füllung der Ionenstrom um 1% an, wenn die Temperatur um 4° erhöht wurde, bei N_2-Füllung waren 7° Temperaturerhöhung notwendig, um den Ionenstrom um 1% zu vergrößern.

A. H. Compton, R. D. Bennett und J. C. Stearns[1]) haben in einer Notiz veröffentlicht, daß sie für Luft eine Abhängigkeit der Ionisation durch γ-Strahlen von der Temperatur gefunden haben. In der vorliegenden Arbeit wird nun untersucht, ob die Ionisation durch γ-Strahlen in CO_2 und N_2 in einem geschlossenen Gefäß von der Temperatur des in der Kammer befindlichen Gases abhängt.

Anordnung. Als Ionisationskammer diente ein zylinderähnliches Eisenrohr von ungefähr 3500 cm³ Volumen. Der eigentliche Meßraum wurde durch ein Drahtnetz im Innern der Kammer abgegrenzt und hatte ein Volumen von 2380 cm³. Die Spannung wurde zwischen Netz und Innenelektrode gelegt, die sich auf einem Potential von nahezu Null befand. Als Meßinstrument diente ein vereinfachtes Duantenelektrometer. Die benutzte Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers mit angeschalteter Kammer betrug 23 bis 24 mV cm · mm^{-1}. Die Kammer war von einem mit Wasser gefüllten Zinkblechzylinder umgeben, und die Temperaturvariation des Gases in der Kammer wurde durch Temperaturänderung des Wassermantels bewirkt. Gemessen wurde bei drei Temperaturen: bei 1°, 18° und 38° C. Bei den 1°-Messungen wurde das Wasser mit Eis gekühlt, die 18°-Messungen wurden mit Wasser von Zimmertemperatur ausgeführt und die Messungen bei 38° erfolgten bei dauernder Heizung mittels eines vielflammigen Gasrohres, das sich unter der Kammer befand. In jedem Falle konnte eine dauernde Temperaturkonstanz von $\pm 0{,}5°$ über beliebig lange Zeit erzielt werden. Die Messungen wurden erst 3 Stunden nach Einstellung der Temperaturkonstanz des Wassers begonnen, damit eine gleichmäßige Temperatur der Anordnung gewährleistet war. Um ein

[1]) A. H. Compton, R. D. Bennett u. J. C. Stearns, Phys. Rev. **38**, 1565, 1931.

Beschlagen des Bernsteins bei Kühlung zu vermeiden, war das Messingrohr, das die Elektrometerzuführung elektrostatisch abschirmte, luftdicht an der Kammer befestigt und mit einem Trockenrohr versehen. Als Strahler diente ein Präparat von $0{,}514 \cdot 10^{-3}$ g Ra-Äquivalent. Als Füllgase wurden CO_2 und N_2 benutzt, beide mit einem Druck von 21,5 Atm. Beim Auffüllen wurden die Gase durch P_2O_5 sorgfältig getrocknet.

Ergebnis. Die gefundenen Werte für den Ionenstrom ergaben sowohl für CO_2 als auch für N_2 eine Abhängigkeit der Zahl der zur Abscheidung gelangenden Ionen von der Temperatur. Fig. 1 zeigt für CO_2 die Abhängigkeit der Ionisation von der Feldspannung bei den drei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven sind das Mittel aus je drei Meßreihen. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,5%. Die 1°-Kurve verläuft immer unter den beiden anderen

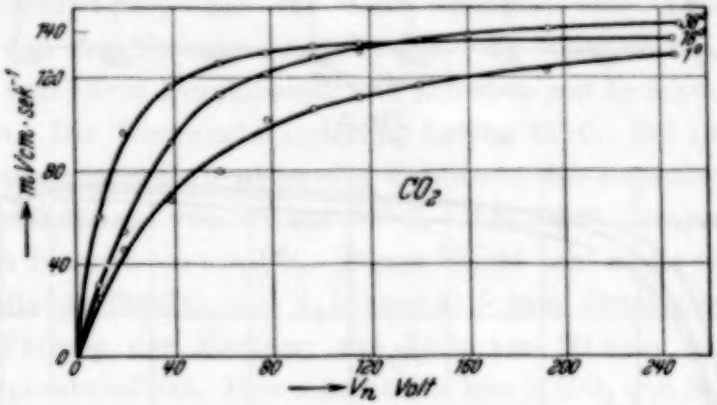


Fig. 1.

Kurven. Der Unterschied ist bei niedrigen Spannungen groß, wird dann aber kleiner. Am steilsten steigt zunächst die 18°-Kurve an, sie liegt bis etwa 130 Volt Netzspannung über der 38°-Kurve. Bei noch höheren Spannungen verlaufen die Kurven so, wie es zu erwarten ist. Der Schnittpunkt der 18°-Kurve mit der 38°-Kurve wurde in jedem Falle reproduziert, seine Lage schwankte naturgemäß. Bei 250 Volt Netzspannung ergibt sich ein Unterschied des Ionenstromes von 10% bei einem Temperaturunterschied von 37°, d. h. 4° Temperaturerhöhung bedingen bei CO_2 eine Erhöhung des Ionenstromes um 1%. Da aus den Kurven Fig. 1 nicht erkennbar ist, ob der Effekt bei höheren Spannungen auch vorhanden, wurden die Kurven Fig. 2 aufgenommen mit Spannungen bis 530 Volt. Es zeigte sich, daß die Kurven nicht konvergieren, sondern nahezu parallel weiter laufen. Der Temperatureffekt verschwindet also in CO_2 auch bei höheren Spannungen nicht. Die Kurven in Fig. 3 zeigen die gefundenen Werte für Stickstoff. Auch sie sind das Mittel aus je drei Meßreihen. In N_2

ist ebenfalls eine Änderung des Ionenstromes mit der Temperatur vorhanden, aber der Temperatureffekt ist kleiner als der in CO_2. Für N_2 und 250 Volt Spannung ergab eine Erhöhung der Temperatur um 37° C eine Erhöhung des Ionenstromes um 5,3%, d. h. 7° Temperaturerhöhung erhöhen in N_2

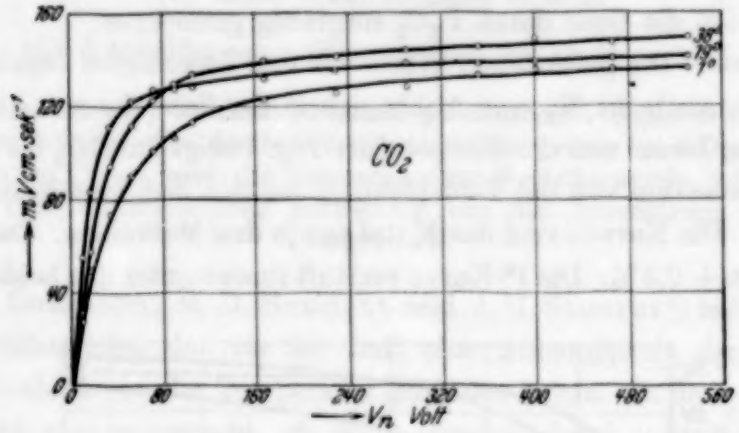


Fig. 2.

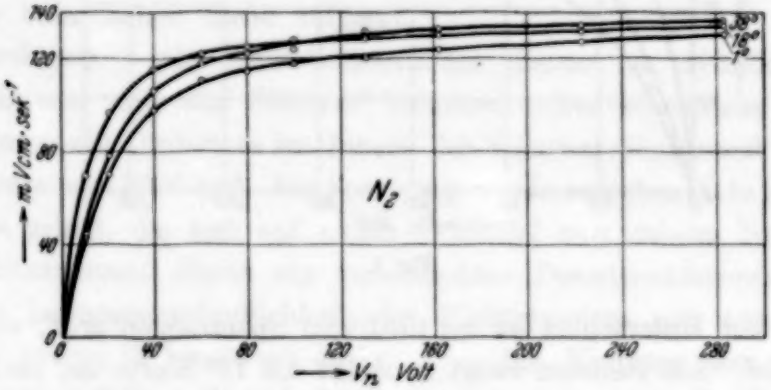


Fig. 3.

den Ionenstrom um 1%. Das Kurvenbild Fig. 3 ist analog zu dem von Fig. 1, nur laufen die Stickstoffkurven enger. Auch der Schnittpunkt der 18°-Kurve mit der 38°-Kurve trat immer auf, er liegt bei ungefähr 110 Volt.

Netzspannung	Ionenstrom in mV cm · sec^{-1} bei		
	1°	18°	38°
CO_2 250 Volt	130,5	137,5	144,0
N_2 250 Volt	129,0	134,0	136,0

Diskussion. Die Sättigung tritt also bei höheren Temperaturen früher ein als bei niedrigeren. Dies ist nach Jaffé[1]) auch zu erwarten, denn in die

[1]) G. Jaffé, Ann. d. Phys. (4) **42**, 339, 1913.

Formeln für die Sättigung geht der Quotient: $\frac{\text{Diffusionskoeffizient}}{\text{Beweglichkeit}}$ ein, und dieser ist der Temperatur proportional. Mit steigender Temperatur wird die Diffusion der Ionen in den von den sekundären β-Strahlen erzeugten Kolonnen größer, die Zahl der der Wiedervereinigung entronnenen Ionen wird also mit steigender Temperatur wachsen, d. h. die Sättigung tritt bei höheren Temperaturen früher ein. Die Anomalie der 18°- und der 38°-Kurven am Anfang ist dabei noch ungeklärt, dürfte aber von dem benutzten Ionisationsgefäß wesentlich abhängig sein. Eine Kontrollmessung zeigte, daß sich die Änderung der Leitfähigkeit der Bernsteinisolatoren bei Temperaturänderung nicht für die gemessenen Effekte verantwortlich machen läßt.

A. H. Compton[1]) hat für Luft ebenfalls eine Abhängigkeit der Ionisation von der Temperatur gefunden. Er benutzte als Kammer eine Stahlkugel von 10 cm Durchmesser und arbeitete mit Drucken von 100 Atm. und 20 Atm. Die Temperaturänderung betrug 35° C. Bei 100 Atm. Druck in der Kammer fand Compton 8% Erhöhung des Ionenstromes bei einer Temperaturerhöhung von 0° auf 35° C, d. h. 4,4° Temperaturerhöhung steigern den Ionenstrom um 1%. Dieser Effekt liegt in der Größenordnung der Werte, die hier für CO_2 und N_2 bei nur 21,5 Atm. Druck gefunden wurden. Bei einer Füllung der Kammer mit Luft von 20 Atm. fand Compton keinen Temperatureffekt. Dies scheint den hier in CO_2 und N_2 bei 21,5 Atm. angestellten Messungen zu widersprechen. Es ist aber zu bedenken, daß Compton bei 100 Atm. bei der Kleinheit seiner Kammer nur mit einer Luftmasse arbeitete, die bei Normaldruck ungefähr 50 Liter Volumen haben würde, und daß die hier verwendeten Gasmengen ebenfalls ungefähr 50 Liter ausfüllen. Also beziehen sich Comptons Messungen bei 100 Atm. und die hier vorliegenden bei 21,5 Atm. auf nahezu dasselbe Volumen. Bei 20 Atm. arbeitete Compton nur mit dem fünften Teil der Luftmasse. Ein Vergleich der Comptonschen Messungen mit den hier beschriebenen legt es daher nahe, zu vermuten, daß bei Compton auch bei dem niedrigen Druck ein Temperatureffekt vorhanden gewesen ist, der aber wegen des kleinen Ionisationsvolumens wohl innerhalb seiner Meßfehler gelegen hat.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß sowohl für die CO_2-Füllung als auch für die N_2-Füllung dieselbe Kammer und derselbe Druck von 21,5 Atm. benutzt wurde. Bei Normaldruck ist die relative Ionisierung verschiedener

[1]) A. H. Compton, a. a. O.

Gase von ihren spezifischen Gewichten abhängig, und zwar diesen proportional. Es ist

$$\frac{\text{Dichte } CO_2}{\text{Dichte } N_2} = \frac{1{,}53}{0{,}97} = 1{,}58,$$

d. h. in CO_2 werden bei Normaldruck 1,58mal mehr Ionen abgeschieden als in N_2. Bei 21,5 Atm. ergab sich, wie die Kurven Fig. 2 und 3 zeigen, daß die Zahl der abgeschiedenen Ionen pro Kubikzentimeter und Sekunde in N_2 nur um ungefähr 3% kleiner ist als in CO_2. Dies bestätigt die Messungen von J. W. Broxon[1]), dessen Kurven zeigen, daß die Intensität der Ionisation bis ungefähr 25 Atm. in CO_2 größer ist als in N_2, daß sich dann aber die beiden Kurven schneiden und über 25 Atm. Druck in N_2 mehr Ionen abgeschieden werden als in CO_2. Wenn man also bei Ionisierungsmessungen mit höheren Drucken arbeitet, so ist es zweckmäßig, N_2 an Stelle von CO_2 als Füllgas zu benutzen.

Für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Hoffmann und Herrn Dr. Pose zu großem Dank verpflichtet.

Halle a. d. S., Institut für Experimentalphysik.

---

[1]) J. W. Broxon, Phys. Rev. **27**, 542, 1926.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität Utrecht.)

Eine visuelle spektroskopische Methode für heterochrome Photometrie.

Von **L. S. Ornstein**, Frl. **J. G. Eymers** und **D. Vermeulen** in Utrecht.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1932.)

Ein Spektralpyrometer nach Henning wird beschrieben, wobei statt eines Spektroskops ein Doppelmonochromator benutzt wird. Unserer Meinung nach kann dieser Apparat mit großem Vorteil für folgende Probleme benutzt werden: 1. Relative Intensitätsmessungen in einer bestimmten Wellenlänge. 2. Reflexions- und Absorptionsmessungen. 3. Messung des Intensitätsverhältnisses zweier entfernter Spektrallinien mittels einer Normallampe. 4. Absolute Intensitätsmessungen. 5. Optische Pyrometrie. Bestimmung der effektiven Wellenlänge von Farbfiltern. 6. Anwendung in der Lampenphotometrie.

§ 1. Es schien uns möglich zu sein, ein Spektralpyrometer zu konstruieren, wobei statt des Farbfilters ein Monochromator zu benutzen sei. Bringt man das Auge an die Stelle des Austrittspaltes eines Monochromators, so kann man die Außenwelt in einer beliebig zu wählenden Farbe sehen und dadurch zwei an derselben Stelle abgebildete Lichtquellen in dieser beliebig gewählten Farbe vergleichen.

Nachdem wir die Konstruktion eines Pyrometers mit verschwindendem Faden auf dieser Grundlage durchgeführt hatten, fanden wir in der Literatur, daß im Jahre 1920 Henning[1]) schon ein auf diesem Prinzip aufgebautes Pyrometer beschrieben hat, wobei er zwar keinen Monochromator, sondern ein Spektroskop benutzte. Wenn man sieht, mit wieviel Mühe verschiedene Forscher bemüht sind, die effektive Wellenlänge von Filtern zu bestimmen, so ist es wohl klar, daß der schöne Henningsche Gedanke in der Praxis unberechtigterweise unbeachtet geblieben ist. Es scheint uns, daß die Anwendung eines Doppelmonochromators nach v. Cittert[2]) wegen der größeren Lichtstärke und auch wegen der besseren spektralen Reinheit große Vorteile bietet.

In der letzten Zeit haben wir eine Reihe Probleme mit Hilfe des Monochromatorpyrometers bearbeitet, wobei dies mit einer absolut und relativ geeichten Normallampe kombiniert wurde. Dadurch war es uns möglich, schnell und genau alle Messungen der heterochromen Photometrie aus-

[1]) F. Henning, ZS. f. Instr. **30**, 62, 1910.
[2]) P. H. v. Cittert, Rev. d'Opt. **2**, 57, 1923.

zuführen. Es erscheint uns deshalb wichtig, in dieser Arbeit die Anwendungen des Prinzips und die erreichte Meßgenauigkeit zu publizieren, damit anderen, die für theoretische oder praktische Zwecke heterochrome Photometrie zu betreiben haben, sich unserer Methode bedienen können. Wir möchten die Methode beschreiben für die Messung von:

1. Relative Intensitätsmessungen in einer bestimmten Wellenlänge.
2. Reflexions- und Absorptionsmessungen.
3. Messung des Intensitätsverhältnisses zweier entfernter Spektrallinien mittels einer Normallampe.
4. Absolute Intensitätsmessungen.
5. Optische Pyrometrie. Bestimmung der effektiven Wellenlänge von Farbfiltern.
6. Anwendung in der Lampenphotometrie.

§ 2. Beschreibung des Apparats. Um die Helligkeit eines Körpers mit derjenigen einer Lampe L (Fig. 1) für eine bestimmte Farbe zu vergleichen, erzeugt man mittels einer Linse A ein Bild des Körpers auf dem Faden der Lampe L, die vor einem Doppelmonochromator angeordnet ist. Das Auge befindet sich hinter dem Austrittspalt D des Monochromators. Um die Wirkung bequem zu verstehen, kann man sagen, daß der Monochromator das Auge in einer bestimmten Wellenlänge auf dem Eintrittspalt C abbildet und daß also das Bild des Auges mittels einer Linse B den Faden und anvisierten Körper in monochromatischen Farben beobachten kann. F ist eine Blende, welche vom Strahlenbündel der photometrierenden Fläche gänzlich ausgefüllt wird.

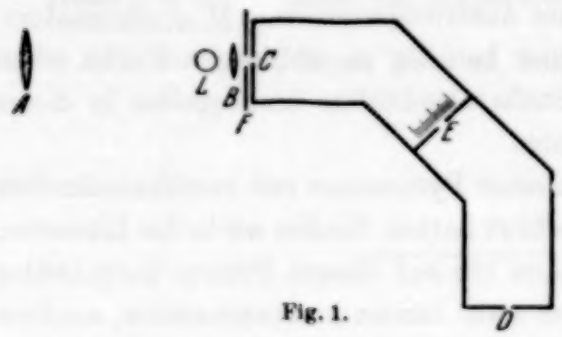


Fig. 1.

Die Einstellung des Mittelspaltes in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge kann man mit einer Heliumröhre eichen.

Nach der Theorie des Doppelmonochromators ist das hindurchtretende Spektralgebiet proportional der Summe der Spaltöffnungen C und E, wenn der Austrittspalt größer ist als der Eintritt- und Mittelspalt, was bei den Messungen immer der Fall war. Tabelle 1 gibt den hindurchtretenden Spektralbereich bei der Spaltbreite 0,3 mm. Die gebrauchten Spaltbreiten werden bei den Anwendungen des Apparats angegeben. Die Messung der hindurchtretenden Spektralbezirke sei hier kurz beschrieben. Man bildet

Tabelle 1.

Stand des Mittelspaltes	Wellenlänge Å	Hindurchtretendes Spektralgebiet Å	Kleinstes Spektralgebiet, bei welchem beobachtet werden kann Å
13,50	6750	255	43
14,50	6135	174	29
15,50	5650	132	22
16,50	5285	103	17
17,50	4995	81	14
18,50	4760	65	11
19,50	4565	54	9
20,50	4403	45	7
21,50	4260	37	6

den Austrittspalt des Monochromators auf dem Spalt eines Spektroskops ab, in der Weise, daß dieser Spalt und die Abbildung senkrecht aufeinander stehen. Nach der Theorie des Monochromators sieht man im Spektroskop ein Parallelogramm, dessen Schneidepunkte man sehr genau messen kann. Die Energieverteilung im durchgelassenen Spektralbezirk ist für den Fall, daß Eintritt- und Mittelspalt gleich breit sind, durch ein Dreieck gegeben. Ist das Spektralbereich genügend klein, so daß die Augenempfindlichkeit und die Energie für die verschiedenen Wellenlängen als konstant zu betrachten sind, so kann man für das effektive, durch den Monochromator tretende Gebiet ein Rechteck mit derselben Oberfläche annehmen. In dieser Weise haben wir die Ergebnisse der Tabelle 1 gefunden. Ein Wellenlängengebiet von etwa 100 Å ist im Gelben ohne Mü[1] bis auf 1 Å genau zu bestimmen, während die Genauigkeit für Rot und Violett etwas geringer ist.

Wir werden jetzt einige Anwendungen der Reihe nach mitteilen, wobei die notwendigen Eichungen beschrieben werden.

§ 3. Relative Intensitätsmessungen in einer bestimmten Wellenlänge. Es sei die Intensität in einer bestimmten Farbe an Leuchtröhren bei verschiedenen Stromstärken zu messen. Die Oberflächenhelligkeit ist dann zu groß, um sie ohne Abschwächung mit derjenigen der Lampe zu vergleichen. Wir haben darum eine weiße Fläche[1]) in geeigneter Entfernung von der Leuchtröhre aufgestellt und diese Fläche photometriert. Hierdurch hat man den Vorteil, eine sehr homogen beleuchtete Fläche zu pyrometrieren, wodurch die größte Meßgenauigkeit erzielt werden kann. Bei diesen Messungen haben wir die Spaltbreite so gewählt, daß kein störender Farben-

[1]) Für dies Problem ist selbstverständlich die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsvermögens nicht von Bedeutung.

unterschied zwischen dem glühenden Pyrometerfaden und dem Spektralrohr bestand. Bei gegebener Stromstärke in der zu messenden Lampe wurde der Strom der Pyrometerlampe so lange geändert, bis Faden und Feld gleich hell waren. Die Helligkeit der Pyrometerlampe wurde für die bestimmte Farbe als Funktion des Stromes im Pyrometerlampenkreis geeicht. Diese Eichung geschah in der Art, daß die Helligkeit einer gegebenen weißen Fläche beleuchtet mit einer Lampe auf konstanten Strom in verschiedenen Entfernungen mit derjenigen der Pyrometerlampe verglichen wurde. Durch diese Abstandsänderung haben wir die Helligkeit der Pyrometerlampe für die verschiedenen Stromstärken für relative Helligkeiten zwischen 1 und 200 bestimmt (wobei eine Helligkeit willkürlich gleich 1 gesetzt wurde). Die Eichung für größere Helligkeiten ist auf folgende Weise durchzuführen. Die beleuchtende Lampe wird so nahe an die weiße Fläche gebracht, daß diese Helligkeit z. B. 200 sei. Schiebt man jetzt einen Abschwächer in den Lichtweg ein und mißt man wieder die Helligkeit, so ist es klar, daß man das Durchlässigkeitsvermögen mittels der oben erhaltenen Eichkurve bestimmen kann. Bringt man die beleuchtende Lampe jetzt sehr nahe an die weiße Fläche (die relative Helligkeit ist nicht mehr mittels des Abstandsgesetzes zu berechnen), doch so, daß mit dem Abschwächer im Lichtwege die Helligkeit z. B. 150 sei, so ist die Helligkeit ohne Abschwächer 150mal dem Durchlässigkeitskoeffizienten. In dieser Weise haben wir den Apparat für relative Intensitäten von 1 bis 10^4 für verschiedene Farben geeicht. Bei diesen Messungen ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Einstellungen der verschiedenen Beobachter, bei denen der zu hell brennende Faden oder der zu dunkel brennende Faden zum Verschwinden gebracht wurde. Die Genauigkeit einer einzelnen Einstellung ist etwa 1%.

Der Grad, wieweit man imstande ist, mit diesem Apparat naheliegende Spektrallinien zu trennen, wird durch die kleinste Spaltbreite bestimmt, bei welcher die Abbildung des Fadens gerade nicht durch die Beugung verwaschen ist. Spalte 4 der Tabelle 1 gibt den kleinsten Spektrabezirk an, bei welchem dies der Fall ist. Störung durch Streulicht kommt beim Gebrauch eines Doppelmonochromators kaum in Frage.

Die Meßgenauigkeit ist am größten, wenn man eine homogen beleuchtete Fläche photometriert, bei kleinen Flächen wird die Einstellung unsicher.

Um bei Intensitätsmessungen an dünnen Kapillaren dieselbe Meßgenauigkeit zu erzielen wie beim Photometrieren einer Fläche, kann man das Verfahren in folgender Weise abändern. Die Pyrometerlampe wird durch eine weiße Fläche ersetzt, welche in der Mitte einen kleinen Spalt

hat, wo die Kapillare abgebildet wird. Die Fläche wird mittels einer Lampe seitlich beleuchtet, deren Intensität in Abhängigkeit von der Stromstärke bekannt ist, z. B. durch Messung nach der oben beschriebenen Methode. Mißt man die Stromstärke, bei welcher die Kapillare zum Verschwinden gebracht wird, so kann man also die Helligkeit finden.

Weiter sei hier erwähnt, daß man mittels des Spektralpyrometers sehr bequem und bis auf 2% genau, Intensitätsverhältnisse von 1 bis 10^4 ermitteln kann. Nach der thermoelektrischen, lichtelektrischen oder photographischen Methode wäre dies eine mühsame Arbeit.

Ferner kann das Spektralpyrometer in Fällen, wo die thermoelektrische oder die lichtelektrische Methode wegen elektrischer Störungen versagen,

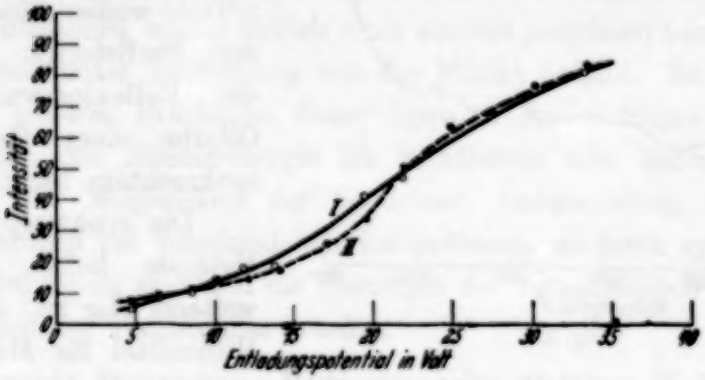


Fig. 2.

angewendet werden. Als Beispiel geben wir Intensitätsmessungen an einem Heliumrohr bei kondensierter Entladung. Nur die photographische oder die spektralpyrometrische Methode kann hier benutzt werden. Für verschiedene Heliumlinien haben wir die Energie pro Entladung gemessen. Dazu ist die Oberflächenhelligkeit bei verschiedenen Entladungsspannungen gemessen worden. Multipliziert man die Oberflächenhelligkeit mit der Anzahl der Entladungen in der Sekunde, so bekommt man nach dem Talbotschen Gesetz die Intensität pro Entladung. In Fig. 2 gibt Kurve *I* die Resultate nach der spektralpyrometrischen Methode, Kurve *II* nach der photographischen; beide Methoden stimmen also gut miteinander überein. Die elektrische Anordnung ist schon beschrieben[1]), die weiteren Resultate werden bald publiziert[2]).

§ 4. Reflexions- und Absorptionsmessungen. Um das Reflexionsvermögen einer spiegelnden Fläche zu messen, pyrometriert man in verschiedenen Wellenlängen das Band einer Wolframlampe, die mit konstanter

[1]) ZS. f. Phys. **43**, 839, 1927.

[2]) H. P. Bouwman, bald erscheinende Dissertation. Utrecht.

Stromstärke brennt, und sein Spiegelbild in der Fläche. Das Verhältnis der Helligkeiten gibt das Reflexionsvermögen.

Zwecks Absorptionsmessungen photometriert man abwechselnd eine weiße Fläche mit und ohne das zu messenden Absorptionsmittel im Lichtweg. Bei diesen Messungen wird im Mittel mit der schon beschriebenen Eichung eine Genauigkeit von 1% erreicht. Bei großer Selektivität kommt das kleinste hindurchtretende Spektralgebiet, bei welchem man noch messen kann, in Frage; dafür vergleiche Tabelle 1. Weiter ist das Spektralpyrometer sehr geeignet zur Messung von Farbstoffen. Dazu vergleicht man bei konstanter Beleuchtung die Helligkeit einer normal-weißen Fläche[1]) und die der Farbstoffe. Fig. 3 gibt das Reflexionsvermögen der Ölfarbe eines Gemäldes bei senkrechtem Lichteinfall.

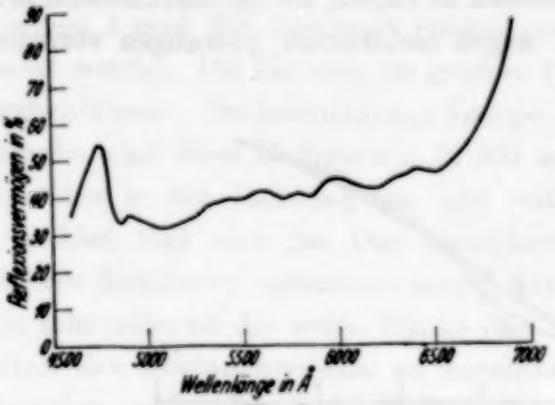


Fig. 3.

Die spektralpyrometrische Methode liefert, wie ohne weiteres klar ist, ein wichtiges Hilfsmittel für Messungen bei Lichtzerstreuung in trüben Medien, besonders durch seine Eigenschaft, große Intensitätsverhältnisse bequem meßbar zu machen.

§ 5. Messung des Intensitätsverhältnisses zweier entfernter Spektrallinien mittels einer Normallampe. Zur Vergleichung von Intensitäten in verschiedenen Wellenlängen ist es notwendig, wegen der spezifischen Eigenschaften des Apparats in verschiedenen Farben zu korrigieren. Mittels einer energetisch relativ geeichten Normallampe kann dies in folgender Weise geschehen. Man beleuchtet eine weiße Fläche mit einer Normallampe gegebener Farbentemperatur und bestimmt die Stromstärken des Pyrometerfadens i_{λ_1} und i_{λ_2}, bei welchen der Faden für die Wellenlängen λ_1 und λ_2 verschwindet. Das hindurchtretende Spektralgebiet ist $\Delta\lambda_1$ und $\Delta\lambda_2$ bzw. für λ_1 und λ_2. Das Energieverhältnis $E_{\lambda_1}/E_{\lambda_2}$ kann man mittels der Planckschen Strahlungsformel und der Farbtemperatur berechnen. Die beobachteten Energien in $\Delta\lambda_1$ und $\Delta\lambda_2$ sind $\Delta_{\lambda_1} E_{\lambda_1}$ und $\Delta_{\lambda_2} E_{\lambda_2}$. Die Stromstärken i_{λ_1} und i_{λ_2} der Pyrometerlampe sind also ein Maß für diese Energien. Die Energie kann man benutzen, um die Eichkurven der verschiedenen Wellenlängen aufeinander zu beziehen. Pyrometriert man zwei Spektrallinien λ_1 und λ_2 und sind die Einstellungen der Strom-

[1]) Wir gebrauchten immer „Normalweiß". Siehe ZS. f. Phys. **10**, 111, 1922.

stärken der Pyrometerlampe i'_{λ_1} und i'_{λ_2}, so bestimmt man damit auch das Energieverhältnis der beiden Linien. Fehler in der Eichung der Normallampe oder in der Messung des hindurchtretenden Spektralbezirks gehen unmittelbar in das Resultat ein. Für die Eichung einer Normallampe verweisen wir auf unsere Publikation[1]).

§ 6. Absolute Intensitätsmessungen. Hat man eine absolut geeichte Lampe zur Verfügung, so ist nach vorstehender Beschreibung klar, daß man Intensitäten auch absolut messen kann.

Wir haben dies Verfahren bei absoluten Intensitätsmessungen des Tageslichtes in verschiedenen Wellenlängen angewandt. Dazu pyrometrieren wir eine weiße Fläche (Normalweiß), welche vom Tageslicht beleuchtet wird. Die Aufstellung wurde mittels einer absolut geeichten Lampe geeicht, die sich in bekannter Entfernung von der Fläche befand. Es sei hier erwähnt, daß unseres Erachtens dieser Apparat ein wichtiges Hilfsmittel für Messungen der Sonnenenergie im Sichtbaren sein kann, besonders auch wegen der Möglichkeit der bequemen Auswechslung der absolut geeichten Lampen bei verschiedenen Beobachtern, wodurch systematische Fehler zu eliminieren sind und die Resultate der verschiedenen Beobachter besser miteinander vergleichbar werden.

§ 7. Optische Pyrometrie. Bestimmung der effektiven Wellenlänge von Farbfiltern. Wie schon von Henning hervorgehoben ist, ist das Spektralpyrometer geeignet, in willkürlichen Farben mit gut definierten Wellenlängenbereichen visuell zu pyrometrieren. Der Apparat kann auch zur Bestimmung der effektiven Wellenlänge von Pyrometergläsern derjenigen optischen Pyrometer verwendet werden, die mit Farbfiltern benutzt werden und dadurch die Genauigkeit der Temperaturbestimmung mit diesen Apparaten steigern.

Die effektive Wellenlänge von Farbgläsern ist durch Forsythe[2]) und Henning[3]) auf Grund theoretischer Betrachtungen bei der Photometrierung zweier Strahler verschiedener Farbtemperaturen berechnet. W. de Groot[4]) hat eine umständliche experimentelle Methode zur Bestimmung der effektiven Wellenlänge angegeben.

Mittels des beschriebenen Apparats kann man die effektive Wellenlänge eines Farbglases leicht und genau bestimmen, wobei der Gebrauch des

[1]) L. S. Ornstein, Journ. Optic. Soc. Amer. **20**, 573, 1930.
[2]) W. E. Forsythe, Journ. Opt. Soc. Amer. **4**, 305, 1920.
[3]) F. Henning, ZS. f. Phys. **30**, 285, 1924.
[4]) W. de Groot, Physica **4**, 157, 1924.

Doppelmonochromators wesentlich ist[1]). Beleuchtet man den Eintrittspalt des Doppelmonochromators bei herausgenommenem Mittelspalt mit weißem Licht, so tritt weißes Licht aus. Stellt man das zu untersuchende Farbglas hinter den Austrittspalt, während der Mittelspalt herausgeschoben ist, so kann man in der durch das Farbglas bestimmten Farbe eine weiße Fläche photometrieren, welche z. B. von einer bei einer Farbentemperatur von 2500° K brennenden Lampe beleuchtet wird. Die Pyrometerlampe hat bei dieser Einstellung nur eine Temperatur von 1400° K. Nimmt man jetzt das Farbglas weg, und wird der Mittelspalt wieder eingesetzt, so kann man ihn solange verschieben, bis die photometrierte Fläche und der Faden gleich hell sind. Der Stand des Mittelspaltes gibt dann, wie man leicht einsieht, die effektive Wellenlänge des Farbglases an. Auf diese Weise haben verschiedene Beobachter die effektive Wellenlänge eines Grünglases bestimmt[2]). Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die effektive Wellenlänge im Grün bis auf 2 Å genau zu bestimmen ist, wodurch die Genauigkeit der Temperaturmessungen wesentlich gesteigert wird[3]).

§ 8. Anwendungen in der Lampenphotometrie. Bei Lichtstärkemessungen wird immer die Helligkeit zweier Felder, wovon eines mit bekanntem Licht, das andere mit dem unbekannten Licht beleuchtet wird, verglichen, wobei meistens, um die Vergleichsfelder unmittelbar nebeneinander beobachten zu können, ein Würfel nach Lummer-Brodhun benutzt wird. Bis jetzt ist die Lichtstärkenmessung nur für Lichtquellen gleicher Farbe genau durchführbar. Bei verschiedener Färbung der Lichtquellen, also z. B. bei ungleicher Temperatur, wird die Einstellung sehr unsicher und die Resultate verschiedener Beobachter haben große Streuung.

Die im obigen beschriebene Methode, um mittels eines Doppelmonochromators „die Welt" in einer bestimmten Farbe zu sehen, kann auch hier mit großem Vorteil gebraucht werden, indem man das Feld des Photometerwürfels monochromatisch beobachtet.

---

[1]) Der von Schmidt & Haensch konstruierte Henningsche Apparat ist für diesen Zweck weniger brauchbar.

[2]) Die Messung der effektiven Wellenlänge des Spektralpyrometers für einen bestimmten Stand des Mittelspaltes ist sehr genau durchzuführen. Die Energieverteilung in dem hindurchtretenden Gebiet kann für den Fall, daß die Energie der Lichtquelle in dem durchgelassenen Gebiet als konstant zu betrachten ist, durch ein Dreieck dargestellt werden, was bei den verwendeten Spaltbreiten sicher der Fall war. Der Schwerpunkt bei Temperaturmessungen liegt bei der Wellenlänge maximaler Energie, welche man ohne Mühe bis auf 1 Å genau bestimmen kann.

[3]) Die bekannte Temperaturabhängigkeit der effektiven Wellenlänge läßt sich leicht in gleicher Weise ermitteln.

Wir haben mit einer provisorischen Aufstellung, in der wir einen Lummer-Brodhun-Würfel mit zweifachem Felde vor den Monochromator stellten, eine Vergleichung von zwei Lampen vorgenommen. Es ist dabei möglich, bei einer Weißbeleuchtung von 40 Lux in Rot, Grün und Blau Helligkeitsunterschiede von 1% zu finden. Es kommt uns vor, daß bei der Charakterisierung von Lampen die Helligkeit in drei Farben, bezogen auf diejenige der Normallampe, anzugeben ist, um dadurch die Energieverteilung in den Lampen lichttechnisch genügend zu charakterisieren. Wählt man als Vergleichlichtquelle eine absolut geeichte Lampe, deren bei einer bestimmten Stromstärke ausgesandte Energie also im absoluten Maße als Funktion der Wellenlänge bekannt ist, so kann man auf der Photometerbank die spektrale Zusammensetzung des Lichtes einer unbekannten Lichtquelle messen.

Bezüglich der Messungen an Leuchtröhren verweisen wir auf S. 579.

Es ist also möglich, nach unserem Verfahren für jede beliebige Lichtquelle die absolute spektrale Energieverteilung zu messen, wodurch die ausgesandte sichtbare Strahlung völlig charakterisiert ist.

Wir glauben, daß der Doppelmonochromator, in der beschriebenen Weise angewandt, ein wichtiges Hilfsmittel für die heterochrome Photometrie sein wird.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht).

Optische Untersuchung des Akkommodationskoeffizienten der Molekularrotationen eines verdünnten Gases.

Von **W. R. van Wijk** in Utrecht.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1932.)

Die Intensitäten der Bandenlinien im Molekülspektrum eines Gases stehen mit der Verteilung der Rotationsenergie über die Gasmoleküle im unangeregten Zustande in eindeutiger Beziehung. Deshalb ist es möglich, diese Verteilungsfunktion der Rotationsenergie aus den Intensitäten im Spektrum abzulesen. Es ist dies durchgeführt worden für ein verdünntes Gas, das sich zwischen zwei Wänden ungleicher Temperatur befand. Unter diesen Umständen sind die Gasmoleküle über zwei Ströme verteilt, welche bzw. auf eine der beiden Wände zu- und von dieser abfließen und in welchen die Rotationsenergie in verschiedener Weise über die Moleküle verteilt ist. Weil das Gas verdünnt ist, also keine Stöße der Moleküle untereinander auftreten, findet die Änderung der Rotation nur an den beiden Wänden statt, mit deren Akkommodationskoeffizienten sie somit enge zusammenhängt. Die Gase Stickstoff und Wasserstoff sind untersucht worden. Beim Wasserstoff hat sich ergeben, daß die Akkommodation der Rotation unvollständig stattfindet, gerade wie die der Translation, doch stehen hier der genaueren Diskussion noch einige Schwierigkeiten im Wege. Die Messungen am Stickstoff lassen erkennen, daß die sogenannte Kondensations- und Wiederverdampfungstheorie zur Erklärung des Akkommodationsvorganges nicht imstande ist. Man kann aber an dem von dieser Theorie eingeführten Bilde festhalten, wenn man den Molekülen mit größerer Rotation eine kleinere Kondensationswahrscheinlichkeit zuschreibt als den langsamer rotierenden. — In dem ersten Teil der Arbeit wird der Zusammenhang von Rotationsverteilung und Intensitätsverteilung im Bandenspektrum eingehend diskutiert, wozu für die Wasserstoffbanden 4177 und 4200 Å auch neue Messungen notwendig waren. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in diesen Banden konnten auf experimentelle Weise angenähert bestimmt werden.

Einleitung und Problemstellung. Das Studium der Wärmeleitung in einem verdünnten Gase hat gelehrt, daß beim Anprall von Gasmolekülen an eine feste Wand die Geschwindigkeits- und Rotationsverteilung der zurückgeworfenen Moleküle im allgemeinen nicht die Maxwell-Boltzmannsche ist, welche der Wandtemperatur entspricht. Denn die mittlere Energie dieser Moleküle liegt zwischen der ursprünglichen und der zu der Wandtemperatur gehörigen.

Sei ε_e die mittlere Energie der einfallenden Moleküle, ε_a die der zurückgeworfenen und ε_w die mit der Wandtemperatur korrespondierende Energie, also $\varepsilon_w = \frac{1}{2} f k T_w$, worin f die Zahl der Freiheitsgrade des Gasmoleküls

und T_w die Wandtemperatur bedeuten, dann ist die Größe $a = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_e}{\varepsilon_w - \varepsilon_e}$ ein Maß für die Vollständigkeit des Energieaustausches von Gas und Wand. Diese Größe, die M. Knudsen Akkommodationskoeffizient nennt, wird meistens in der Form $a = \frac{T_a - T_e}{T_w - T_e}$ geschrieben, wobei die formal eingeführten Temperaturen der ein- und ausfallenden Moleküle definiert werden durch die Beziehung $\varepsilon_e = \frac{1}{2} f k T_e$ bzw. $\varepsilon_a = \frac{1}{2} f k T_a$ [1]). Der Akkommodationskoeffizient ist im allgemeinen desto kleiner, je leichter die Gasmoleküle sind, er hängt stark von der Beschaffenheit der Oberfläche der Wand ab, wenig von deren chemischer Zusammensetzung, und variiert außerdem noch mit der Temperatur T_w und vielleicht T_e [2]). Eine befriedigende theoretische Erklärung für ihn liegt bis jetzt noch nicht vor. Zwar ist von Smoluchowski, Baule und Ter Heerdt versucht worden, die Unvollständigkeit der Akkommodation auf den unvollständigen Energieaustausch bei dem Zusammenstoß zweier elastischen Kugeln ungleicher Masse zurückzuführen, und es ist andererseits von Langmuir der Maxwellsche Gedanke, daß ein Teil der Moleküle auf der Wand kondensiert und später wieder verdampft und ein anderer Teil elastisch von dieser reflektiert wird, herangezogen worden, doch konnten diese Theorien weder die Material- noch die Temperaturabhängigkeit des Akkommodationskoeffizienten ungezwungen erklären [3]). Wichtiger als die Kenntnis des Akkommodationskoeffizienten, der immer nur einen gewissen Mittelwert darstellt, würde für das Verständnis der Erscheinungen die Kenntnis der Änderung der molekularen Verteilungsfunktion beim Zusammenstoß mit der Wand sein. Diese Änderung der Verteilungsfunktion läßt sich aber für die Rotationsenergie leicht aus den Intensitäten im Bandenspektrum bestimmen, wodurch also die Möglichkeit einer detaillierten Untersuchung des Vorganges geschaffen ist.

Im Prinzip kann man dazu auf folgende Weise vorgehen: Ein verdünntes Gas, das sich zwischen zwei Wänden ungleicher Temperatur befindet, wird auf elektrischem Wege zum Leuchten angeregt, und das ausgesandte Spektrum wird photographiert. Da nun im Gase zwei Molekül-

[1]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **34**, 593, 1911.

[2]) Eine Übersicht und kritische Diskussion der Messungen und Theorien des Akkommodationskoeffizienten ist zu finden in der Dissertation von Ter Heerdt, Overzicht van de theorie en toepassingen van gassen, waarin de onderlinge botsingen der molekulen verwaarloosd kunnen worden. Utrecht 1923.

[3]) Vgl. dazu die Dissertation von Ter Heerdt.

ströme anwesend sind, welche bzw. auf die eine der beiden Wände zu und von dieser ablaufen, in welchen die Rotationsenergie in verschiedener Weise verteilt ist, so bekommt man auf der photographischen Platte eine Überlagerung der von den beiden Strömen emittierten Intensitätsverteilungen. Der Beitrag von jedem der Ströme für sich kann gefunden werden, wenn die Rotationsverteilung für einen von beiden bekannt ist und noch das Verhältnis der molekularen Dichten in den Strömen angegeben werden kann. Eine solche Zerlegung des photographierten Spektrums wird weiter unten auch durchgeführt werden, jetzt möchten wir uns aber erst mit der Frage beschäftigen, inwieweit die Intensitätsverteilung in den Bandenlinien mit der Verteilung der Rotationsenergie über die Moleküle im Grundzustand zusammenhängt.

Zusammenhang von Intensitätsverteilung und Rotationsverteilung. Für den Stickstoff liegen Messungen über die Intensitätsverteilung in den negativen Banden und den Banden der zweiten positiven Gruppe vor, wobei das Gas in einem metallischen Hohlraum angeregt wurde, was für die Ausbildung einer homogenen Temperatur im Gase sehr günstig ist[1]). Dabei wurde gefunden, daß sich die Intensitäten der Bandenlinien tatsächlich in aller Strenge verhielten wie $A \cdot \exp. - \frac{E}{kT}$, wo A das Produkt von Übergangswahrscheinlichkeit und statistischem Gewicht des Ausgangsniveaus und E die Rotationsenergie bedeuten. Weil in den negativen Banden das Trägheitsmoment des Moleküls im angeregten Zustande nur wenig von dem des unangeregten N_2-Moleküls verschieden ist, bzw. 1,34 und $1{,}39 \cdot 10^{-39}$, so konnte nicht entschieden werden, ob das E in dem obenstehenden Ausdruck für den Grund- oder den angeregten Zustand zu nehmen ist, denn für beide stimmte die aus der Intensitätsverteilung berechnete Gastemperatur innerhalb des Meßfehlers mit der wirklichen Gastemperatur überein[2]). Diese letztere wurde der pyrometrisch bestimmten Temperatur des Metallkästchens gleichgesetzt. Auch bei ganz niedrigem Gasdruck, wenn die Zahl der gaskinetischen Zusammenstöße, welche die Moleküle im angeregten Zustande erleiden, vernachlässigbar klein war, trat noch immer die Gastemperatur in der Intensitätsverteilung

[1]) L. S. Ornstein u. W. R. van Wijk, ZS. f. Phys. **49**, 315, 1928; **59**, 313, 1930; A. E. Lindh, ebenda **67**, 67, 1931; W. R. van Wijk, Dissertation Utrecht, 1930.

[2]) Der größte Teil des Meßfehlers (ungefähr 6%) rührte in diesem Falle von der pyrometrischen Bestimmung der Kathodentemperatur her. In der ersten unter [1]) zitierten Arbeit sind die angegebenen Temperaturen mit einem Rechenfehler behaftet; sie wurden in der zweiten korrigiert.

auf[1]). Die einfachste Vorstellung der Anregung würde also die sein, daß bei dem Elektronenstoß die Rotationsquantenzahl sich nicht ändere und mithin die Besetzung der angeregten Niveaus proportional der der unangeregten wäre, welch letztere durch den Boltzmannschen Satz beherrscht wird. In diesem Falle aber würde in der obenstehenden Formel das E des Grundzustandes einzusetzen sein.

Bei den Banden der positiven Gruppe ist der Unterschied in den beiden in Betracht kommenden Trägheitsmomenten größer, sind aber die Messungen ungenauer aus in den früheren Arbeiten erwähnten Gründen und auch weil diese Banden nicht ausschließlich innerhalb der Hohlkathode emittiert wurden, wodurch die Gastemperatur nicht so gut definiert war; ungefähr war jedoch die Verteilungstemperatur dieselbe wie bei den negativen Banden.

Lassen also die Messungen am Stickstoff noch nicht eindeutig entscheiden, ob die Rotationsenergie vom angeregten oder Grundzustand für die Intensitäten bestimmend ist, so ist doch andererseits die hierdurch verursachte Unbestimmtheit in der Verteilungsfunktion der Energie für das vorliegende Problem von nur untergeordneter Bedeutung. In dieser Arbeit wird immer die Rotationsenergie des angeregten Zustandes in die Formeln eingesetzt werden, weil die jetzt zu besprechenden Messungen an dem Viellinienspektrum des Wasserstoffs die Wahl des E des angeregten Zustandes zu fordern scheinen[2]).

Obwohl im Viellinienspektrum die Intensitätsmessungen von Ornstein, Kapuscinski und Eymers vorliegen, wurde doch zu neuen Messungen übergegangen, weil bei den oben zitierten Versuchen, welche für andere Zwecke angestellt worden waren, die Temperatur des Gases nicht gemessen war[3]). Deshalb wurden die starken Wasserstoffbanden 4200 und 4177 Å, die nach Richardson bei dem Übergang

$$3\,d\,{}^1\Sigma,\ n' = 1 \rightarrow 2\,p\,{}^1\Sigma,\ n'' = 0 \quad \text{und} \quad 3\,d\,{}^1\Pi_b,\ n' = 1 \rightarrow 2\,p\,{}^1\Sigma,\ n'' = 0$$

emittiert werden, in einer Hohlkathode erzeugt, deren Temperatur mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen wurde[4]). In dem oberen Zustande dieser Banden findet eine sehr starke Elektronenentkopplung statt, weshalb die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht in der gewöhnlichen

[1]) Vgl. die zweite unter [1]) auf S. 586 zitierte Arbeit.

[2]) Auch bei den Messungen am elektrischen Lichtbogen, wo jedoch eine ganz andere Art der Anregung wirksam ist, sind die E der oberen Zustände einzusetzen. Zusammenfassung: L. S. Ornstein u. H. Brinkman, Verhandl. Akad. Amsterdam **34**, 498, 1931.

[3]) L. S. Ornstein, W. Kapuscinski u. J. G. Eymers, Proc. Roy. Soc. London (A) **119** 83, 1928.

[4]) O. W. Richardson, Trans. Faraday Soc. **25**, 1, 1929.

Weise mit der Rotation zusammenhängen. Sie sind aber experimentell zu bestimmen, wenn die relative Häufigkeit der Niveaus bekannt ist. Weil das Gas sich auf einer bestimmten Temperatur befand, war die Verteilung im Grundzustand jedenfalls die Boltzmannsche. Gesetzt es sei auch die Intensitätsverteilung in der Bande durch die Beziehung: Intensität der n-ten Linie $I(n) = A(n) \cdot \exp. - \frac{E}{kT}$ gegeben, so liefert $\log \frac{I(n)}{A(n)}$ aufgetragen als Ordinate und E als Abszisse eine gerade Linie von der Neigung $-\frac{1}{kT}$. Wird andererseits eine Linie von dieser Neigung gezogen und in derselben Figur der gemessene $\log I(n)$ eingetragen, so sind die Abstände längs der Y-Achse von diesen Meßpunkten zu der Geraden bis auf eine für alle gleiche additive Konstante gleich $\log A(n)$; denn wenn das I durch dies $A(n)$ dividiert worden wäre, würden die Meßpunkte eben auf die Gerade gefallen sein. Das Auftreten der additiven Konstante hängt zusammen mit der Willkür in der Wahl des Achsenabschnittes der Geraden, welcher nur die Neigung vorgeschrieben ist. Wenn die Annahme über die Existenz der Boltzmannschen Verteilung erfüllt ist, muß dies Verfahren für verschiedene Temperaturen dieselben Verhältnisse der A-Werte liefern, was eine Prüfung der Richtigkeit der Voraussetzung gestattet. Die Messungen für die Bande 4200 Å, photographiert bei einer Temperatur von 327° abs. bzw. 493° abs., sind in der Fig. 1 graphisch dargestellt, und zwar ist $\log I(n)$ sowohl als Funktion der Rotationsenergie des angeregten Zustandes (untere Kurve) wie auch als Funktion der Energie des Grundzustandes (obere Kurve) aufgetragen. Die Energie ist dabei in $1/\lambda$-Einheiten ausgedrückt und die Skale ist für die Energie des Grundzustandes halbiert worden; s. obere Skale. Aus dieser Figur ist ersichtlich, daß nicht das E des Grundzustandes für die Konzentration des Anfangsniveaus zu benutzen ist, was bedeutet, daß bei der Elektronenanregung die Rotationsquantenzahl geändert wird. Auch unter Verwendung des E des angeregten Zustandes ist die Konstanz der A-Werte nur angenähert, so daß in diesem

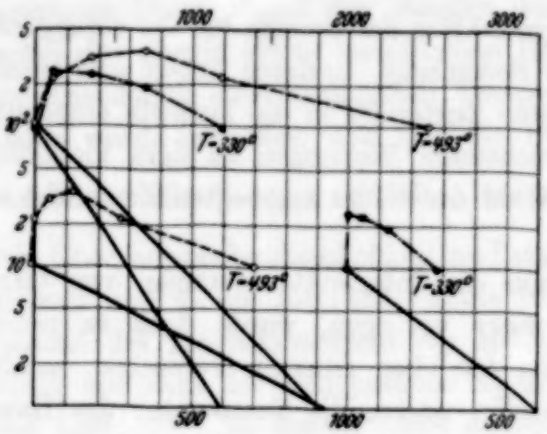


Fig. 1.

Falle keine exakte Boltzmann-Verteilung der Gastemperatur im angeregten Zustande besteht. Jedoch ist es sehr merkwürdig, daß diese Verteilung sich doch näherungsweise bei der Elektronenanregung einstellt. Die A-Werte, wie sie aus der Fig. 1 berechnet sind, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Als angenäherter Wert ergibt sich für das A der R-Linien durch Mittelung der in den letzten beiden Spalten von Tabelle 1 stehenden Zahlen: $A\,(1) : A\,(2) : A\,(3) : A\,(4) : A\,(5) = 1 : 2{,}3 : 3{,}0 : 3{,}7 : 3{,}6$.

Tabelle 1.

Linie	A-Werte unter Verwendung des			
	Grundzustandes		angeregten Zustandes	
	$T = 330^0$ abs.	$T = 500^0$ abs.	$T = 330^0$ abs.	$T = 500^0$ abs.
R_1	1,0	1,0	1,0	1,0
R_2	4,1	2,8	2,4	2,2
R_3	9,0	7,0	2,9	3,2
R_4	300	200	3,2	4,2
R_5	1000	430	3,0	4,1

Aus diesen Werten ist der Intensitätswechsel, welcher in den Wasserstoffbanden auftritt, nicht ersichtlich. Das hat darin seinen Grund, daß die Intensität der R-Linien gerader Ordnungszahl schon vorher mit 3,00 multipliziert worden ist, um alle Messungen auf derselben Kurve darstellen zu können. Es sind also noch die A der geraden R-Linien durch 3 zu dividieren, um das endgültige Resultat zu erhalten. Zusammenfassend können wir also sagen:

Wenn das Gas eine homogene Temperatur hat, ist die Rotationsenergie im angeregten Zustande, beim N_2 genau, beim H_2 näherungsweise, nach dem Boltzmannschen Satz entsprechend der Gastemperatur verteilt. Weil dieser Befund bedeutet, daß die Rotationsverteilung der angeregten Niveaus sich bei der Elektronenanregung so eingestellt hat, daß sie der Verteilung über die unangeregten Moleküle ähnlich ist, dürfen wir den Schluß ziehen, daß allgemein, auch wenn das Gas keine definierte Temperatur hat, dieselbe Ähnlichkeit zwischen der Verteilung im oberen und Grundzustand bestehen bleibt. Finden wir also für die Intensitäten der Bandenlinien einen Ausdruck von der Form $I\,(n) = A\,(n) \cdot F\,(E)$, so stellt das mit dem statistischen Gewicht $g\,(E)$ des Energiezustandes E multiplizierte $F\,(E)$ auch für die unangeregten Moleküle die Verteilungsfunktion der Rotation dar.

Experimentelle Angaben. Wir wenden uns jetzt wieder unserem ursprünglichen Problem zu und fangen mit der Beschreibung der Apparatur

an. Das Entladungsrohr, das aus Quarz von 1 mm Wandstärke angefertigt war, ist in der Fig. 2 schematisch dargestellt; es enthält als wesentliche Bestandteile die beiden koaxialen Zylinder A und B, welche 20 cm lang sind und einen Abstand von 1 mm haben. Der innere Zylinder A wurde mit Wasser gekühlt, der äußere, B, elektrisch geheizt, wozu auf dem Rohre eine Heizwicklung angebracht war. Diese bestand aus Platinband, welches den Quarz auch in der Rotglut nicht angreift. Bei dem Anprall an diese beiden Zylinder änderte sich somit die Rotationsverteilung der Gasmoleküle, und zwar verlassen sie die Wand A mit einer Boltzmannschen Verteilung der Wandtemperatur, weil diese Wand mit Platinschwarz, später Kupferoxyd, rauh gemacht worden war und deshalb einen Akkommodationskoeffizient $a = 1$ bekommen hatte[1]). Die Wand B war glatt, so daß sich zwischen den beiden Zylindern zwei Molekülströme befanden, von denen der eine die Temperatur der gekühlten Wand und der andere eine durch den Stoß mit B aus der ersten entstandene Rotationsverteilung hatte.

Fig. 2.

Das Rohr wurde mit einem Induktorium auf etwa 20000 Volt betrieben. Dabei war die Hochspannung an der Kathode (G in der Fig. 2) angelegt und die Platte (P) und der Ofen beide auf demselben Potential (Erde) gehalten, wodurch eine wesentlich niedrigere Spannung verwendet werden konnte, als wenn Kathode und Ofen verbunden wären[2]). Bei nicht zu niedrigem Druck überwog die Lichtintensität in dem Zylindermantel A—B weitaus die in den anderen Teilen des Rohres, so daß das Leuchten der letzteren ganz vernachlässigt werden konnte. Wenn der Gasdruck noch kleiner wurde, beschränkte sich das Leuchten im Gegensatz dazu auf den Anoden- und Kathodenraum, um bei etwas niedrigerem Druck ganz zu verschwinden. Die Stelle Z (Fig. 2) ist die Zuleitung zur Pumpenaufstellung; durch das Fenster H wurde beobachtet.

---

[1]) Das gilt allerdings nur für den Stickstoff, denn das a nimmt zwar für Wasserstoff durch die Rauheit der Wand um 150% zu, bleibt jedoch immer noch weit von der Einheit entfernt ($a = 0{,}75$).

[2]) Für die Konstruktion des Glühstromtransformators für die Kathode, sowie auch für den übrigen Anteil der technischen Werkstatt des Instituts an dieser Arbeit sei Herrn Dr. Willemse auch an dieser Stelle herzlicher Dank ausgesprochen.

Damit die Rotationsverteilung nicht durch die Zusammenstöße der Moleküle untereinander geändert wird, muß die gaskinetische freie Weglänge l groß im Vergleich zu dem Abstand der Zylinderwände sein. Dieser ideale Zustand ließ sich aber nicht erreichen, weil bei den entsprechenden niedrigen Drucken, wie schon oben erwähnt wurde, kein genügend intensives Leuchten mehr auftrat. Aus den Versuchen bei verschiedenem Druck geht aber hervor, daß die Rotationsverteilung sich nur sehr wenig, wenn auch systematisch, mit dem Druck änderte. Wir glauben deshalb annehmen zu können, daß schon beim niedrigsten benutzten Druck von ungefähr 0,02 mm Hg für Stickstoff bzw. 0,1 mm für Wasserstoff (mit $l = 3$ bzw. $l = 1{,}5$ mm) ein Zustand erreicht ist, wo die Zusammenstöße der Moleküle untereinander einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die Verteilungsfunktion ausüben. Der Druck wurde an einer Stelle außerhalb des Rohres, also bei Zimmertemperatur gemessen und wurde während der Aufnahme ständig reguliert, indem Gas abgepumpt oder aus einem Vorratsgefäß Gas zugesetzt wurde.

Die Temperatur der Zylinderwand B wurde mit einem Platinwiderstandsthermometer, welches unter der Heizwicklung angebracht war, gemessen; die des inneren Rohres A konnte aus der Temperatur des Kühlwassers bestimmt werden. Die entsprechenden Temperaturen der Innenwände konnten am besten unter Benutzung des Leitvermögens des Quarzes und des Gesamtwärmestromes von B zu A aus den gemessenen Temperaturen der Außenseiten berechnet werden. Es ergab sich ein Unterschied von höchstens 10^0 zwischen Innen- und Außenwand des Gefäßes, welcher im Vergleich zu der Temperaturdifferenz von A und B außer Betracht gelassen werden kann. Der Gesamtwärmestrom wurde hierbei aus der Temperatursteigerung der in der Sekunde durchfließenden Menge Kühlwasser bestimmt. Bei den verwendeten Temperaturunterschieden rührt der größte Teil des Wärmetransportes von der Strahlung her; der Beitrag der Wärmeleitung im verdünnten Gase hat nur untergeordnete Bedeutung.

Der Wärmeübergang durch Strahlung ist unter Annahme eines Emissionskoeffizienten für die ungeschwärzte Quarzwand leicht zu berechnen; aus dem gefundenen Wert geht ein Emissionskoeffizient von 0,38 bei 900^0 abs. hervor, welcher befriedigend mit dem Emissionskoeffizienten des Platins der Heizwicklung übereinstimmt.

Nachdem im Anfang bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet worden war, wurden die definitiven Aufnahmen bei einer Temperatur von 900 bis 940^0 abs. an B und von 300^0 abs. an A genommen. Bei diesen Aufnahmen war die elektrische Entladung so schwach gehalten, daß das Gas dadurch

nur wenig erwärmt wurde. Versuchsaufnahmen bei abgestelltem Ofen, also Zimmertemperatur der beiden Wände, ergaben für die Bandentemperatur 330° abs. Dieser kleinen Temperaturerhöhung durch die Entladung ist in der unten folgenden Diskussion der Messungen in der Weise Rechnung getragen worden, daß für die Temperatur der Wand A ein um 40° höherer Wert als der wirkliche eingesetzt wurde.

Als Spektrograph wurde ein kleines Gitter von 1,8 m Krümmungsradius mit einer Dispersion von 9 Å/mm bei 4200 Å benutzt. Auf dessen Spalt wurde ein Teil des Zylindermantels A—B scharf abgebildet. Die Öffnung der optischen Apparatur betrug ungefähr 1 : 25. Diese kleine Öffnung hatte den Vorteil, daß Randkorrektionen für das dem Fenster zugewandte Ende des Mantels außer Betracht gelassen werden konnten. Die Platten wurden nach der üblichen Utrechter Methode mit Intensitätsmarken versehen, photometriert und ausgemessen.

Diksussion der Messungen. Wegen der nur ungenau bekannten Rotationsverteilung in dem auf die Wand B einfallenden Molekülstrom (vgl. dazu die Note auf S. 590) wurde vorläufig eine nur qualitative Untersuchung des Wasserstoffs vorgenommen. Die Auswertung der Platte, die bei den Wandtemperaturen 820° bzw. 300° abs. und einem Druck von 0,1 mm Hg aufgenommen wurde, zeigte, daß die Intensitätsverteilung im wesentlichen der zu einer Temperatur von etwa 330° abs. gehörigen gleich war; nur waren bei den gemessenen Banden 4200 und 4177 Å die Linien höherer Ordnungszahl etwas zu intensiv vorhanden, so daß eine gewisse Akkommodation der Rotation stattgefunden hatte. Das ist auch an der Fig. 3 ersichtlich, welche als Abszissen die $\log I(n)$-Werte und als Ordinaten die Ordnungszahlen der Linie enthält. Es sind in der Figur für jede Bande drei Kurven gezeichnet worden, eine für die Gastemperatur von 330° abs., eine für eine Temperatur von 600° abs. und die Kurve, welche den Intensitätsverlauf darstellt, wie er in der Entladung im Rohr bei den obengenannten Temperaturunterschieden der Wände erhalten wurde. Dabei sind die Intensitäten mit einem solchen Faktor multipliziert worden, daß die ersten Punkte einander überdecken, und sind weiter noch, genau wie in der Fig. 1, die Intensitäten der schwachen Linien mit 3,00 multipliziert

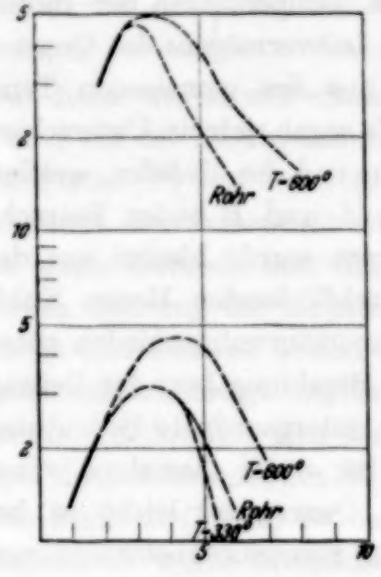


Fig. 3.

eingetragen, um die Meßpunkte für eine Bande sämtlich auf dieselbe Kurve zu bekommen. Die oberen Kurven in der Fig. 3 gehören zu der Bande 4177 Å, die unteren zu 4200 Å.

Aus diesen Beobachtungen schließen wir also auf einen kleinen, aber merklich von Null verschiedenen Wert des Akkommodationskoeffizienten der Rotationsenergie im Wasserstoff[1]).

Für den Stickstoff ist eine ganze Reihe von Platten aufgenommen worden, einerseits, um die günstigsten Temperaturunterschiede der beiden Wände auszuprobieren, andererseits, um den Druckeinfluß zu untersuchen. Die definitiven Messungen wurden bei einer Temperatur von 900° abs. bzw. 300° abs. von B und A und Drucken zwischen 0,018 und 0,15 mm Hg vorgenommen. Die Banden 3914 und 4278 Å der negativen Gruppe und 3998, 3805 und 3755 Å der zweiten positiven Gruppe wurden photographiert. Wegen des kleinen Auflösungsvermögens des Spektrographen konnten bei den negativen Banden nicht die Linien des P-Zweiges, sondern nur die des R-Zweiges, welche vor den Kopf der folgenden Bande fallen, benutzt werden [$R(1)$ bis ungefähr $R(23)$]. Aus den positiven Banden konnten dann auch noch Linien, die von Niveaus mit höherer Quantenzahl ausgehen, erhalten werden [$R(18)$ bis ungefähr $R(35)$]. Die Intensitäten wurden wieder in der üblichen Weise durch das Produkt von Ausstrahlwahrscheinlichkeit und statistischem Gewicht dividiert, als Funktion der Rotationsenergie des oberen Zustandes, graphisch eingetragen; also $\log \frac{\text{Intensität von } R(n)}{n}$ als Ordinate und $n(n+1)$ als Abszisse. Aus den für die verschiedenen Banden erhaltenen Kurven wurde eine einzelne als Resultierende abgeleitet, indem erstens der Intensitätswechsel in den negativen Banden durch Multiplikation der Intensität der geraden R-Linien mit 2,00 beseitigt wurde, und zweitens alle Kurven durch Verschiebung in der Y-Richtung, d. h. Multiplikation der Intensitäten mit einem gewissen Faktor, ineinander geschoben wurden. In der Fig. 4 sind einige derartige Kurven dargestellt, welche zu verschiedenem Druck aber gleicher Temperatur der Zylinder gehören. Die Neigung der Tangente liegt zwischen denjenigen einer Boltzmann-Verteilung von 340° und 900° abs. und nähert sich der letzteren für große Rotation. Auch ist ein kleiner Einfluß des Druckes ersichtlich in dem Sinne, daß die Kurven bei niedrigerem Druck etwas mehr horizontal

[1]) In einer neuen Arbeit schließt Knudsen auf die Gleichheit des Akkommodationskoeffizienten der Rotation und der Translation beim Wasserstoff. Doch scheint mir die Annahme Knudsens, daß der statische Druck des Gases nur von der Translationsbewegung abhänge, nicht ohne weiteres berechtigt zu sein. M. Knudsen, Ann. d. Phys. (5) 6, 129, 1930.

zu verlaufen scheinen. Die Linien niedriger Ordnungszahl sind beim Zeichnen der Kurven nicht berücksichtigt worden, weil diese in zu starkem Maße von den in die Nähe fallenden P-Linien hoher Ordnungszahl gestört sind, welche bei der kleinen Dispersion des Gitters nicht getrennt erhalten werden konnten. Solange die Störung weniger als 15% der Gesamtintensität betrug,

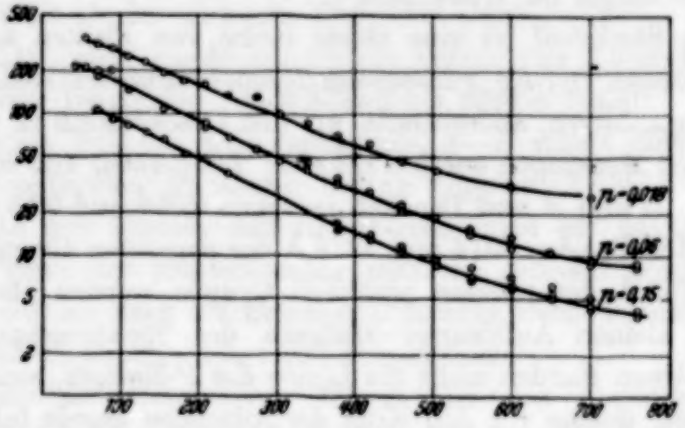


Fig. 4.

wurde für sie in der Weise korrigiert, daß die Intensität der störenden P-Linie aus dem Intensitätsverlauf der hohen Rotationen in den positiven Banden berechnet und von der Gesamtintensität abgezogen wurde. Außerdem war bei der Bande 3914 Å die Korrektion auch direkt durchzuführen, weil hier die schwache P-Linie auf die starke R-Linie fällt. Nach der Multiplikation der schwachen Linien mit 2,00 wurde deshalb statt einer kontinuierlichen eine Zickzackkurve erhalten, aus welcher die Korrektion auch bestimmt und in Einklang mit der berechneten gefunden wurde.

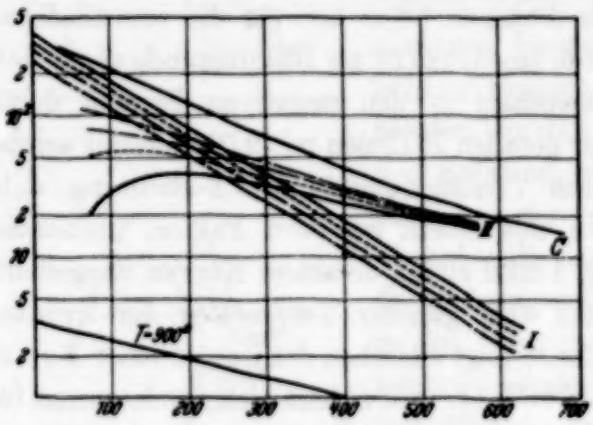


Fig. 5.

Die Fig. 5 zeigt die gemittelte Kurve für den niedrigsten Druck (Kurve C). Von dieser Kurve, welche noch die Überlagerung der von den beiden Strömen ausgesandten Intensität darstellt, muß der Beitrag der Moleküle, welche auf B zulaufen, abgezogen werden. Das geschieht durch Subtraktion einer der Kurven aus der Schar I, welche sämtlich Boltzmannsche Verteilungen der Temperatur 340° abs. vorstellen. Als

Resultat wird dann für die Rotationsverteilung nach dem Stoße die Schar II erhalten.

Welche von diesen Kurven die Verhältnisse richtig darstellt, ist nur auf Grund der berechneten molekularen Dichten, welchen die Intensitäten proportional sind, zu entscheiden. Nennen wir die Dichte in dem von A ausgesandten Strom ganz nahe an der Wand A selbst N_1 und sei V_1 die zugehörige mittlere Geschwindigkeit; seien weiter die entsprechenden Größen für den anderen Strom N_2 bzw. V_2, so führt die Bedingung der Stetigkeit des Vorganges zu der Gleichung: $N_1 V_1 = N_2 V_2$. Aus den geometrischen Abmessungen des Rohres ist es leicht möglich, die molekularen Dichten in den Strömen für eine willkürliche Stelle des Zylindermantels, in N_1 bzw. N_2 ausgedrückt, zu berechnen. Mithin finden wir aus der obigen Gleichung das gesuchte Verhältnis der Dichten in den Strömen zueinander, wenn das V_1/V_2 bekannt ist. Dazu wäre aber die Kenntnis des Akkommodationskoeffizienten für die Translationsenergie gesondert, $a_t = \frac{\frac{1}{2} m V_2^2 - \frac{3}{2} k T_e}{\frac{3}{2} k T_w - \frac{3}{2} k T_e}$, notwendig, welcher das V_2 enthält.

Dennoch können unter alleiniger Benutzung des Gesamtakkommodationskoeffizienten a (für Stickstoff gilt $a = 0{,}83$) die Grenzen für das V_1/V_2 angegeben werden, welche dadurch bestimmt sind, daß entweder eine vollständige Akkommodation der Rotationsenergie angenommen wird, und daß a_t aus dem experimentellen a berechnet, oder ein $a_t = 1$ vorausgesetzt wird. In dieser Weise wurden für das vorliegende Problem die Grenzen zu 1,6 bis 1,8 bestimmt.

Weil die N-Werte die Gesamtzahlen aller Moleküle von verschiedener Rotation in einem Strom darstellen und also Zahlen sind, welche nicht unmittelbar aus der Figur abgelesen werden können, ist es bequem, sie in der Intensität einer bestimmten Linie auszudrücken. Es ist leicht zu verifizieren, daß für den Stickstoff bei den benutzten Temperaturen das N für eine Boltzmann-Verteilung mit genügender Genauigkeit proportional der mit der absoluten Temperatur multiplizierten Intensität der ersten P-Linie gesetzt werden darf, welche aus dem Y-Achsenabschnitt der geraden Linie abzulesen ist.

Zurückkehrend zu der Fig. 5 bemerken wir, daß nach dem Obigen die abzuziehende Gerade der Schar I zwischen etwa der dritten und der oberen gezeichneten Kurve liegen muß. Aus der Kurvenschar II sehen wir, daß es nicht möglich ist, die Rotationsverteilung der zurückgeworfenen Moleküle in zwei Boltzmann-Verteilungen von 340° bzw. 900° abs. zu zerlegen, weil es keine Gerade von der richtigen Neigung in der Schar II gibt. Das bedeutet,

daß die Langmuirsche Kondensations- und Wiederverdampfungstheorie in ihrer einfachen Form nicht zutrifft. Natürlich ist es immer möglich, unter Verwendung einer in geeigneter Weise von der Rotation abhängigen Kondensationswahrscheinlichkeit diese Theorie mit den experimentellen Resultaten in Übereinstimmung zu bringen. In diesem Falle sollte eine Zerlegung der zweiten Kurve in eine Boltzmannsche Verteilung von 900° abs. und eine Restverteilung der elastisch reflektierten einfallenden Moleküle durchzuführen sein. Zwar steckt in der Wahl des Y-Achsenabschnitts für diese Boltzmann-Verteilung eine große Willkür, die nur durch die Bedingung etwas eingeschränkt wird, daß die Restverteilungskurve ganz unterhalb der Einfallskurve aus der Schar I verlaufen muß, aber es ist doch aus dem Herunterbiegen der Kurven II bei niedrigen Rotationen auf einen Mangel an diesen Zuständen in der Restkurve zu schließen. Die Kondensationswahrscheinlichkeit würde also mit zunehmender Rotation abnehmen.

Vielleicht könnte dies so verstanden werden, daß die hohen Rotationen wegen des Auswahlprinzips $\Delta m = 0, \pm 2$ für den freien Rotator (m = Rotationsquantenzahl) bei den Zusammenstößen mit Wandmolekülen ihren Drehungszustand weniger leicht ändern als die schwach rotierenden, weil für die letzteren das erwähnte Auswahlprinzip seine Gültigkeit verliert, da das Feld der Wand die gleichförmige Rotation erheblich stört oder sogar in eine Schwingung abändert. Weil beim Wasserstoff auch die Rotation mit niedriger Quantenzahl im Vergleich zum Stickstoff stark ist, würde auch die relativ schlechte Akkommodation des Wasserstoffs verständlich sein, ist doch das Kraftfeld für beide dasselbe, da die Eindringtiefe nur von der mittleren Translationsenergie abhängt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Ornstein meinen aufrichtigen Dank aussprechen für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit und seine wertvollen Ratschläge; ferner Herrn cand. phil. van Koeveringe für seine Hilfe bei den Versuchen.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Verstärkung der Interferenzfarben dünner Oxydschichten.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. März 1932.)

Die sehr blassen, kaum wahrnehmbaren Interferenzfarben der auf Al-Anoden bei der Formierung gebildeten Oxydschichten erhalten eine hohe Leuchtkraft, die der der Oxydschicht des Ta nicht nachsteht, wenn auf das Oxyd eine dünne, noch gut durchsichtige, aber zugleich gut spiegelnde Schicht von Gold aufgedampft wird. Auch bei Sb lassen sich auf diese Weise die Interferenzfarben verstärken. Bei einigen der weiter untersuchten Metalle tritt bei dem Verfahren eine Interferenzfarbenverschiebung auf, bei anderen nicht.

In einer früheren Veröffentlichung[1]) war gezeigt worden, daß bei der sogenannten Formierung der Ventilmetalle auf ihrer Oberfläche äußerst dünne Oxydschichten entstehen, die zum Teil außerordentlich leuchtende Interferenzfarben zeigen. Es gelingt, bei einigen Ventilmetallen das gesamte Interferenzspektrum viermal zu durchlaufen, ehe die Farben zu verblassen beginnen.

Bei einigen Metallen, insbesondere bei dem am meisten benutzten Al waren die Interferenzfarben jedoch so blaß, daß sie nur bei sorgfältiger Beobachtung deutlich zu erkennen waren. Auch bei Sb waren sie beträchtlich lichtschwächer als etwa bei Ta oder Bi. Nun entstehen die Interferenzfarben in bekannter Weise dadurch, daß gemäß Fig. 1 der an der hinteren Grenzfläche reflektierte Strahl 1 mit dem an der Vorderfläche reflektierten Strahl 2 interferiert. Offenbar wird die Leuchtkraft der Interferenzfarben ein Maximum, wenn der an B reflektierte Strahl die gleiche Intensität hat wie der an A reflektierte. Die Blässe der Interferenzfarben des Al würde sich dann dadurch erklären, daß das Reflexionsvermögen der Vorderfläche des Oxyds sehr gering ist.

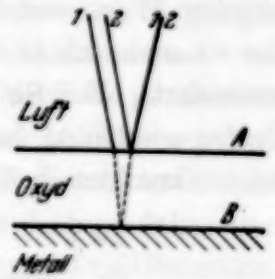


Fig. 1.

Ist diese Überlegung richtig, so muß es möglich sein, bei Al die Interferenzfarben durch Aufbringen einer äußerst dünnen Schicht sehr starken Reflexionsvermögens zu verstärken.

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.

Es wurde deshalb ein Streifen von hochpoliertem Al-Blech so formiert, daß die Dicke der Oxydschicht stufenweise zunahm, und die Interferenzfarbe jeder Zone festgestellt. Sodann wurde dieser Streifen in einen Rezipienten gebracht und über ihm in 1 cm Abstand ein dünner Pt-Draht von 20 cm Länge gespannt, der zuvor elektrolytisch mit 25 mg Gold überzogen war.

Nachdem gutes Vakuum erreicht war, wurde das Gold langsam durch Glühen des Pt-Drahtes verdampft. Der Erfolg war verblüffend. Die vorher kaum sichtbaren Interferenzfarben des Al erschienen in einer Farbenpracht, die der der Ta-Farben nicht nachstand. Das Verfahren gibt ein relativ einfaches Mittel, sehr farbenprächtige Interferenzspektren auf Al zu erzeugen, und zwar erhält man ohne Schwierigkeiten die Spektren bis zur vierten Ordnung einschließlich. Die dazu nötige kontinuierliche Zunahme der Dicke der Oxydschicht erhält man dadurch, daß man während der Formierung den Elektrolyten allmählich aus dem Formierungsgefäß ablaufen läßt.

Es lag nahe, anzunehmen, daß bei diesem Verfahren durch einen Phasensprung und die zusätzliche Dicke der Goldschicht eine Verschiebung der Interferenzfarben eintreten würde. Ein sorgfältiger Vergleich der Interferenzfarben vor und nach dem Aufdämpfen des Goldes zeigte jedoch, daß bei senkrechter Inzidenz keine merkliche Farbenverschiebung vorhanden war. Bei streifender Inzidenz dagegen war sie beträchtlich. Die Dicke der aufgedampften Goldschicht berechnete sich aus der elektrolytisch niedergeschlagenen Goldmenge und den Abständen zu 50 mμ.

Um das Verhalten der anderen Ventilmetalle zu prüfen, wurde in gleicher Weise mit Ta, Bi, Sb, W verfahren. Dabei blieb die Helligkeit der an sich schon sehr hellen Interferenzfarben von Ta, Bi und W unverändert. Bei Sb wurde die Leuchtkraft der Farben auf den gleichen Betrag wie bei Al verstärkt. Ferner wurden folgende Farbenverschiebungen bei senkrechter Inzidenz beobachtet:

Ta, Bi, Sb } keine merkliche Verschiebung,

W 220 mμ bei geringen, bis 290 mμ bei großen Schichtdicken.

Bei W war die Farbenverschiebung auch deutlich von der Dicke der aufgestäubten Goldschicht abhängig.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung von Apparaten und Mitteln bestens danken.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Das Rotationsschwingungsspektrum des Ammoniaks.

Von **P. Lueg** und **K. Hedfeld** in Bonn.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. März 1932.)

Die Rotationsschwingungsbanden des Ammoniaks bei 8800 und 10230 Å wurden mit großer Dispersion mit 5,80 m Schichtdicke aufgenommen. Von der Bande bei 8800 Å wurden 217 und von der Bande bei 10230 Å 375 Linien gemessen. Die untersuchten Banden werden soweit wie möglich eingeordnet und analysiert. Ferner werden die wichtigsten früheren Messungen über das Rotationsschwingungsspektrum von Ammoniak zum Vergleich herangezogen. Bei der Annahme, daß die Gestalt des NH_3-Moleküls ein symmetrischer Kreisel ist, berechnen sich die drei Trägheitsmomente, von denen natürlich zwei gleich sind, zu $A = B = 2{,}82 \cdot 10^{-40}$ g cm², C = (Symmetrieachse) $4{,}91 \cdot 10^{-40}$ g cm². Aus diesen Trägheitsmomenten ergibt sich der $N-H$-Abstand zu $r = 1{,}04 \cdot 10^{-8}$ cm, der $H-H$-Abstand zu $s = 1{,}72 \cdot 10^{-8}$ cm, die Höhe der Pyramide zu $0{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm und der Winkel (rh) zu 73° 15′.

Das Ammoniakmolekül ist eine der am häufigsten untersuchte mehratomige Molekel. Es würde hier zu weit führen, sämtliche früheren Arbeiten über diesen Gegenstand zu zitieren. Wir müssen uns daher darauf beschränken, nur die neueren Arbeiten anzuführen, in denen ja auf die ältere Literatur verwiesen wird. In letzter Zeit ist das Rotationsschwingungsspektrum des Ammoniaks von Robertson und Fox[1]), Stinchcomb und Barker[2]), Badger und Mecke[3]) untersucht worden. Durch die genannten Arbeiten ist das Ammoniakspektrum zwar weitgehend geklärt worden, doch eine vollständige Analyse steht noch aus, weil die Feinstruktur bisher noch nicht eindeutig analysiert werden konnte. Wir haben daher die Banden bei 8800 und 10230 Å an einem 6,4 m-Konkavgitter (Dispersion 2,6 Å pro Millimeter) auf ultrarotempfindliche Platten photographiert.

Als Absorptionsrohr diente ein 5,80 m langes Stahlrohr von etwa 5 cm lichter Weite, das beiderseits durch zwei aufgekittete Glasplatten verschlossen war. Das einer Bombe entnommene Ammoniakgas wurde über Ätznatron getrocknet, um ein Beschlagen der Platten zu vermeiden,

[1]) R. Robertson u. I. I. Fox, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 161–210, 1928.

[2]) G. A. Stinchcomb u. E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 305–308, 1929.

[3]) R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333–354, 1929.

Tabelle 1.

Nach Lueg und Hedfeld			Nach Badger und Mecke		
Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
3	8744,06	11433,14*			
4	761,28	410,70*	?	8761,4	11410,6
0—1	763,37	407,97			
0—1	765,28	405,49			
1—2	766,93	403,41			
0—1	769,10	400,55	?	768,8	400,9
0—1	772,00	396,78			
1	774,20	393,92	0	773,9	394,3
1	774,94	393,02			
0—1	775,26	392,50			
0—1	778,35	388,47			
4	779,93	386,53*	0	779,8	386,7
0—1	781,15	384,84			
0—1	785,89	378,75			
0—1	787,60	376,56	?	787,3	376,9
0—1	790,45	372,80	1	790,3	373,1
2	792,03	370,86			
1	796,01	365,69*			
5	797,46	363,75	2	797,4	363,9
0—1	799,36	361,30			
6	803,01	356,65	1?	803,2	356,4
4	805,13	353,94			
4	807,09	351,36			
9	809,57	348,14*	1	809,9	347,8
2	820,27	334,37	?	815,1	341,1
1	823,88	329,75	?	822,0	332,2
3	826,21	326,80*	0	828,4	324,0
2	829,98	321,92			
8	833,89	316,93			
8	835,29	315,13	0	835,2	315,0
1	836,11	314,11			
1	837,45	312,31			
2	839,46	309,75	0	839,6	309,7
4	841,26	307,45*			
2	843,44	304,77			
2—3	845,50	302,08	0	845,6	302,0
2—3	847,35	299,66			
1	849,55	296,85			
2	851,23	294,80			
1	852,91	292,63			
1	854,67	290,34			
1	855,01	289,96*			
1	857,34	287,03			
2	858,79	285,12			
1	860,67	282,70			
1—2	863,16	279,51			
0—1	865,17	276,97			
0—1	866,86	274,80			
0—1	868,80	272,39			
1	871,18	269,34*			
1	872,68	267,44			
1	874,82	264,77			

Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
1	8876,45	11 262,61	3—4	8994,20	11 115,17
1	878,44	260,20	2	995,27	113,81
1	880,28	257,79	3	996,63	112,21
1	882,84	254,62	1	998,36	110,04
1	884,72	252,22	1	9001,79	105,85
1	887,80	248,29*	4	004,52	102,51*
2	889,97	245,51	1	006,82	099,68
3	891,70	243,37	1	008,83	097,16
3	893,77	240,71	1	010,41	095,24
0—1	895,93	238,05	2—3	013,20	091,80
0—1	896,85	236,79	1	014,86	089,71
0—1	899,27	233,76	1—2	018,71	085,03
4	901,65	230,74*	1	020,37	082,94
1	904,11	227,71	4	025,66	076,43*
0—1	905,48	225,94	4	026,96	074,96
3—4	906,31	224,93	1	028,05	073,55
2	907,69	223,17	3	032,26	068,34
2	910,39	219,76	3	033,82	066,45
2	911,30	218,63	1	034,93	065,15
1	912,64	216,99	1	037,03	062,59
10	913,91	215,36*	2	038,97	060,13*
3	915,82	212,97	1	041,29	057,33
4	917,52	210,83	1	042,55	055,74
3	919,49	208,32	1	043,40	054,76
2—3	921,72	205,56	3	045,22	052,68
1	923,59	203,16	2	047,27	049,99
2—3	927,28	198,52*	2—3	049,87	046,82
1	928,93	196,52	2	051,36	044,99
1—2	931,34	193,51	2	052,87	043,16
1	933,13	191,25	2	053,46	042,42
1	935,00	188,87	4	055,06	040,47*
1	936,84	186,62	1	057,59	037,42
1	938,95	183,87	1	059,06	035,60
1—2	939,93	182,74	1	060,71	033,65
1	941,08	181,24	1	061,78	032,31
1	942,47	179,49	1	063,29	030,48
2	944,56	176,86*	1	064,95	028,42
1	946,95	173,87	1	070,62	021,60*
1	950,67	169,26	3	075,44	015,78
3	951,56	168,12	1	077,32	013,47
5	956,95	161,39	1	085,35	003,65*
2	958,72	159,28	1	089,66	10998,45
4	960,28	157,28*	2	093,64	993,73
2	963,28	153,55	1	094,25	992,88
1	964,51	152,06	1	096,64	990,10
1	966,53	149,57	1	098,51	987,81
1	968,53	147,08	1	100,27	985,64
3—4	970,06	145,09	1	102,29	983,22*
3	976,75	136,77*	1	102,82	982,61
3	978,34	134,91	1	104,26	980,81
1	981,13	131,44	1	105,83	979,00
3	982,63	129,58	0—1	106,58	978,03
3	984,90	126,73	1	108,39	975,87
4—5	988,99	121,66*	1	110,52	973,34
3—4	993,03	116,71	1	112,48	970,93

Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
1	9 113,95	10 969,12	1	9 192,30	10 875,69
0—1	114,73	968,28	0—1	196,69	870,49
1	115,72	967,08	0—1	199,14	867,65
1	116,36	966,24	4	203,01	863,04*
1	117,70	964,67*	0—1	205,28	860,33
1	120,29	961,55	0—1	207,03	858,32
1	122,39	959,02	0—1	218,10	845,25
1	124,45	956,50	0—1	220,89	841,96
1	126,47	954,10	0—1	222,49	840,07
1	128,51	951,70	0—1	224,59	837,61
1	134,67	944,27*	0—1	226,23	835,73
1	140,82	936,96	0—1	230,27	830,92
1	143,26	933,97	0—1	232,95	827,75
1	146,63	930,02	0—1	234,88	825,52
1	151,42	924,30*	0—1	237,68	822,24
1	159,79	914,28	0—1	239,15	820,48
1	161,61	912,13	0—1	241,07	818,26
1	163,63	909,75	0—1	243,29	815,68
1	165,75	907,13	0—1	244,74	814,04
0—1	168,31	904,16*	2—3	245,78	812,76
0—1	170,33	901,78	0—1	247,64	810,65
1	171,80	899,99	0—1	250,15	807,61
0—1	177,54	893,23	0—1	251,29	806,33
0—1	178,84	891,68	0—1	252,50	804,93
0—1	181,89	888,00	0—1	254,33	802,83
1	184,43	885,04*	0—1	255,95	800,84
1	186,84	882,20	0—1	258,65	797,69
1	188,87	879,72			

Tabelle 2.

Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
1	9 702,24	10304,12	2	9 799,49	10 201,81
1	704,43	301,78	1	802,59	198,58
1	718,08	287,26	1	803,49	198,17
1	722,63	282,50	1	805,45	195,56
1	735,42	268,98	2	807,75	193,17
1	742,84	261,17	1	811,01	189,85
1	751,15	252,34	1	811,97	188,81
5	756,28	246,98	4	814,89	185,80
1	757,73	245,51	7	818,68	181,86
1	768,26	234,39	2	820,17	180,30
2	769,16	233,45	6	821,88	178,54
10	770,70	231,88	1	824,44	176,99
1	774,21	228,21	1	826,59	173,67
3	776,90	225,39	1	827,61	172,63
5	782,25	219,75	3	830,89	169,23
1	783,52	218,49	1	831,97	168,09
3	787,25	214,53	10	834,66	165,30
1	789,32	212,44	1	837,19	162,71
10	795,85	205,56	1	839,94	159,92
0—1	797,51	203,99	0—1	840,93	158,89
0—1	798,70	202,64	1	843,21	156,52
1	799,01	202,33	5	847,25	152,29

Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
2	9852,07	10147,34	6	9965,43	10031,97
2	853,60	145,80	5	971,73	025,63
1	855,28	144,05	7	973,57	023,72
0—1	856,12	143,22	1	974,81	022,51
1	856,73	142,60	8	977,29	020,01
5	860,32	138,90	1	978,34	019,00
5	860,99	138,18	10	979,30	018,01
10	864,19	134,89	0—1	979,78	017,50
1	866,98	132,02	8	981,06	016,19
1	868,86	130,06	4	982,42	014,89
2	870,52	128,42	2	984,36	012,88
1	872,63	126,27	4	986,26	010,98
1	873,46	125,34	4	988,49	008,77
2	874,28	124,53	8	989,77	007,47
4	876,29	122,47	1	992,62	004,67
0—1	877,51	121,24	6	994,78	002,46
1	878,39	120,32	9	996,98	000,26
1	879,98	118,69	10	10000,98	9996,28
1	882,23	116,43	1	002,84	994,42
0—1	884,13	114,49	2	005,91	991,35
1	885,56	112,96	4	008,07	989,20
1	887,44	111,11	3	010,68	986,59
7	899,49	098,75	2	012,96	984,32
1	901,03	097,22	3—4	016,04	981,25
7	903,59	094,57	2	017,25	980,04
1	904,23	093,96	2	018,27	979,03
0—1	904,98	093,15	2	020,69	976,62
0—1	906,21	091,92	2	022,45	974,87
7	907,36	090,70	1	023,82	973,50
7	907,81	090,29	4	024,97	972,35
4	911,25	086,73	0—1	027,04	970,29
4	911,84	086,22	0—1	028,66	968,68
2	914,75	083,17	0—1	030,60	966,76
6	916,54	081,44	7	035,91	961,48
3	917,87	080,02	7	037,51	959,90
4	921,29	076,56	2	039,51	957,91
4	924,07	073,72	1	041,84	955,61
10	929,28	068,45	5	045,84	951,64
1	932,85	064,80	5	046,75	950,74
1	935,51	062,16	4	050,90	946,64
4	937,70	059,94	4	051,64	945,90
1	939,09	058,52	3	054,93	942,65
10	941,57	055,99	1	056,92	940,68
1	944,20	053,36	2	058,06	939,55
1	945,21	052,35	2—3	059,70	937,93
1	946,85	050,63	1—2	061,15	936,50
1	947,55	049,92	1—2	062,60	935,06
10	951,01	046,49	1	064,44	933,25
9	953,82	043,66	2	066,56	931,16
2	956,03	041,44	3	068,17	929,57
5	957,84	039,63	3	072,49	925,31
4	960,03	037,41	2	074,36	923,47
4	961,49	035,90	1	075,99	921,87
2	963,03	034,39	8	078,97	918,93
5	964,46	032,88	7	080,92	917,01

Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
7	10 083,44	9 914,54	3	10 195,66	9 805,41
5	086,73	911,30	1	197,12	803,05
1	087,81	910,24	0—1	198,36	802,82
3	091,59	906,53	5	200,31	800,94
1	094,33	903,84	10	201,57	799,73*
1	095,10	903,09	8	205,40	796,06
2	096,79	901,42	6	208,28	793,29
2	098,01	900,23	10	210,93	790,75*
9	100,61	897,68	10	213,26	788,51
1	102,61	895,72	3	214,98	786,86
3	104,61	893,76	0—1	216,74	785,18
1	105,97	892,43	7	219,20	782,82
0—1	108,60	889,86	10	221,25	780,86*
2—3	109,44	889,04	10	222,85	779,33*
2	111,71	886,82	3	225,66	776,64
2	113,76	884,81	1	227,35	775,03
3	118,05	880,62	5	228,97	773,48
4	122,85	875,93	2	230,14	772,36
4	125,05	873,79	1	231,20	771,35
2	126,99	872,38	10	232,60	770,01*
2	127,46	871,44	8	236,35	766,44
2	128,83	870,10	2	238,33	764,55
2	131,51	867,49*	4	239,59	763,35
5	133,06	865,99	10	242,74	760,34*
4	135,50	863,61	1	244,67	758,51
10	141,26	858,00*	4	246,54	756,73
1	142,88	856,43	3	247,85	755,48
5	145,63	853,76	3	248,87	754,50
0—1	147,16	852,27	3	249,87	753,55
5	149,29	850,21	10	252,95	750,62*
5	150,51	849,02*	10	254,70	748,95
4	152,13	847,45	10	255,65	748,05
2	153,63	846,00	2	257,49	746,30
5	156,64	843,08	2	258,97	744,90
10	160,35	839,49*	3	260,51	743,44
1	162,27	837,63	2	261,54	742,46
1	163,97	835,98	10	263,24	740,84*
8	165,83	834,19	9	265,29	738,90
3	167,87	832,21	9	267,23	736,97
10	169,80	830,35*	8	268,68	735,69
2	171,07	829,12	8	270,16	734,28
2	172,60	827,64	10	274,70	729,98*
2	176,50	823,87	8	276,37	728,40
7	178,24	822,19	5	277,54	727,30
10	179,99	820,50*	3	280,22	724,76
5	182,84	817,75	3	281,28	723,76
3	185,42	815,27	1	282,68	722,34
2	186,76	813,98	4	283,95	721,23
2	187,82	812,96	3	286,20	719,11
2	188,50	812,30	8	287,03	718,32*
10	189,35	811,48	1	288,77	716,68
9	190,62	810,26*	3	291,48	714,12
2	192,29	808,65	3	295,01	710,79
3	193,34	807,64	10	297,08	708,84*
3	194,52	806,51	2	300,14	705,96

Int.	λ	ν_0	Int.	λ	ν_0
1	10 301,55	9704,63	2—3	10 397,69	9614,89
3	302,83	703,42	2—3	399,27	613,43
3	304,47	701,88*	2—3	301,54	611,33*
3	306,19	700,26	0—1	303,40	609,61
3	308,01	698,55	1	304,16	608,91
1	309,15	697,48	8	308,54	604,87
1	310,42	696,27	8	309,92	603,59*
10	311,55	695,12*	2	416,43	597,59
2	313,87	693,03	2	417,95	596,19
5	315,49	691,51	2	419,09	595,14*
8	316,93	690,16	2	420,83	593,54
1	318,25	688,92	2	423,59	591,00
8	319,63	687,62	3	425,55	589,20
6	321,20	686,15*	3—4	427,20	587,68*
3	323,36	684,12	2—3	428,61	586,38
2	325,51	682,11	2	431,53	583,69
10	326,41	681,26	2	433,28	582,09
1	328,18	679,60	2	434,55	580,92
2	329,45	678,41	2	436,06	579,54
10	331,64	676,35*	2	439,33	576,54*
7	334,01	674,14	3	440,83	575,16
7	335,01	573,20	1	443,27	572,92
5	336,43	671,87	3	445,23	571,13
8	338,13	670,28	4	447,01	569,50
8	339,61	668,90	4	448,71	567,94*
10	342,60	666,10*	3—4	453,25	563,79
1	344,73	664,11	3—4	454,86	562,31
3	346,78	662,20	1	457,68	559,74*
7	347,82	661,23	2	460,09	557,53
1	349,11	660,03	3	463,88	554,07
10	351,71	657,60*	5	465,67	552,43*
10	355,38	654,17	1—2	471,23	547,36
2	357,13	653,44	1—2	472,26	546,42
9	358,66	651,57	1	473,83	544,99
6	360,04	649,82*	2	476,26	542,77*
1	363,04	647,03	2	478,41	540,81
1	364,03	646,11	1—2	480,44	538,97
6	365,26	644,96	1—2	481,46	538,04
7	367,56	642,82	4	482,95	536,68
7	368,49	641,96	4	485,99	533,92*
2	370,15	640,42	1—2	491,58	528,84
7	371,11	639,53*	2	496,02	524,81
10	374,15	636,71	2—3	497,58	523,40*
10	375,28	635,66	2	499,65	521,52
5	378,76	632,43	2	501,69	519,67
5	380,60	630,72	1	503,26	518,25
5	382,33	629,12*	2	507,96	513,99*
0—1	383,78	625,92	0—1	511,63	510,67
5	386,65	625,11	0—1	514,06	508,47
0—1	387,66	624,18	2	516,08	506,64
10	390,57	621,48*	3	519,33	503,70*
10	391,40	620,71	1	523,47	499,96
0—1	392,31	619,87	1	525,85	497,82
1	393,22	619,03	1	528,50	495,43
2—3	394,26	618,07	1	530,98	493,19

und um die Absorption des Wasserdampfes zu vermindern, dessen Spektrum schon wegen des Wasserdampfgehaltes der Luft stets mitphotographiert wurde. Es war daher notwendig, in der Bande bei 8800 Å die dem Wasserdampf zugehörigen Absorptionsbanden herauszusuchen. Die Spektren zweiter und dritter Ordnung wurden durch ein entsprechendes Rotfilter ausgeblendet. Die Belichtungszeit betrug sowohl im Spektralgebiet bei 8800 Å als auch bei 1,023 μ etwa 3 bis 4 Stunden bei Verwendung einer 35 Watt-Projektionslampe.

Beide von uns untersuchten Banden wurden auf mehrere Platten photographiert und in der üblichen Weise gegen internationale Normalen zweiter bzw. dritter Ordnung ausgemessen. Die Meßgenauigkeit beträgt je nach der Schärfe und der Intensität der Linien 0,01 bis 0,1 Å.

In den vorstehenden Tabellen sind die von uns gemessenen Linien aufgeführt. Die Bande bei 8800 Å wurde bereits von Badger und Mecke[1]) zum Teil photographiert, deren Werte wir in unserer Tabelle zum Vergleich mit angegeben haben. Mit unseren Messungen vergleichbare Angaben über die Bande bei 10230 Å sind uns nicht bekannt.

Die angegebenen Intensitäten sind in jeder Bande für ein Intervall von 0 bis 10 relativ geschätzt. Ganz allgemein ist noch zu erwähnen, daß die Bande bei 10230 Å bedeutend intensiver auftritt als diejenige bei 8800 Å. Ferner scheint selbst die von uns benutzte große Dispersion noch nicht zu genügen, um die Feinstruktur einiger Linien, die auf unseren Aufnahmen verhältnismäßig breit aussehen im Gegensatz zu anderen sehr scharfen schmalen Absorptionslinien, vollständig aufzulösen, worauf auch bereits Badger und Mecke[1]) aufmerksam gemacht haben.

Um einen Überblick über die Struktur der bis jetzt am besten bekannten Rotationsschwingungsbanden zu erhalten, haben wir diese in Fig. 1 zusammengestellt, wobei stets derselbe Frequenzmaßstab gewählt wurde. Die Banden bei 10,55 und 6,13 μ sind von Robertson und Fox[2]), bei 10,71 und 10,32 μ von Barker[3]) und die bei 2,998 und 1,97 μ von Stinchcomb und Barker[4]) mit thermischen Apparaten gemessen, während die Banden 7919 Å von Badger und Mecke[5]) photographiert wurden und diejenigen bei 8800 und 10230 Å von uns.

---

[1]) R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333—354, 1929.
[2]) R Robertson u. I. I. Fox, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 161—210, 1928.
[3]) E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 305—308 und 684—691, 1929.
[4]) G. A. Stinchcomb u. E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 305—308, 1929.
[5]) R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333—354, 1929.

Bereits Hettner[1]) und Hund[2]), Dennison[3]), Robertson und Fox[4]), Barker[5]) und zuletzt Badger und Mecke[6]) haben versucht, die beobachteten Banden in ein System von Kombinationsschwingungen einzuordnen. Während Dennison[3]) und Barker[5]) vier aktive Grundschwingungen annehmen, genügen nach Hund[2]) und Badger und Mecke[6]) schon drei und nach Hettner[1]) und Robertson und Fox[4]) sogar schon zwei Grundfrequenzen zur Darstellung des Rotationsschwingungsspektrums.

Bezeichnen wir mit Hettner, Hund, Dennison und Barker die Bande bei 10 μ als ν_1 und diejenige bei 6 μ als ν_2 und ferner die Bande 2,998 μ als ν_3, so ergibt sich aus der Betrachtung von Fig. 1, daß die dort dargestellten Banden so zu deuten sind, wie es in der letzten Spalte von Tabelle 3 von uns geschehen ist, in der die bisher bekannten Deutungsversuche zusammengestellt sind.

Tabelle 3.

Aufbau des Rotationsschwingungsspektrums von Ammoniak.

Lage der Banden		Einordnung in Grund- und Oberschwingungen nach					
λ in μ	ν in cm^{-1}	(Dennison) Barker	Robertson und Fox	Hettner	Hund	Badger und Mecke	Lueg und Hedfeld
10,71	933	ν_1	—	ν_1	ν_1	ν_3'	ν_1
10,32	969					ν_3	
6,13	1 630	ν_2	ν_1	ν_2	ν_2	ν_2	ν_2
5,16	1 944	$2\,\nu_1$	—	$2\,\nu_1$	$2\,\nu_1$	$2\,\nu_3$?	—
4,05	2 500	$\nu_1 + \nu_2$	—	$\nu_1 + \nu_2$	$\nu_1 + \nu_2$	$\nu_2 + \nu_3$?	—
3,5	2 780	$3\,\nu_1$	—	$3\,\nu_1$	$3\,\nu_1$		
2,998	3 336	ν_3	$2\,\nu_1$	$2\,\nu_3$	$2\,\nu_2$	ν_1	$2\,\nu_2$
2,264	4 420	$\nu_1 + 2\,\nu_2$	$3\,\nu_2$	$\nu_1 + 2\,\nu_2$	ν_3	$\nu_1 + \nu_3$	—
1,97	5 054	ν_4	$3\,\nu_1$	$3\,\nu_2$	$3\,\nu_2$	$\nu_1 + \nu_2$	ν_3
1,663	6 010	$\nu_1 + 3\,\nu_2$	$4\,\nu_2$	$\nu_1 + 3\,\nu_2$	$\nu_1 + 3\,\nu_2$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	—
1,513	6 610	$4\,\nu_2$	$4\,\nu_1$	$4\,\nu_2$	$4\,\nu_2$	$2\,\nu_1$	—
1,308	7 640	$\nu_1 + 4\,\nu_2$	$5\,\nu_2$	$\nu_1 + 4\,\nu_2$	$\nu_1 + 4\,\nu_2$	$2\,\nu_1 + \nu_3$	—
1,212	8 250	$\nu_1 + 2\,\nu_3$	$5\,\nu_1$	$5\,\nu_2$	$2\,\nu_2 + \nu_3$	$2\,\nu_1 + \nu_2$	—
1,023	9 770	$\nu_1 + 5\,\nu_2$	$6\,\nu_2$	$\nu_1 + 5\,\nu_2$	$\nu_1 + 5\,\nu_2$	$3\,\nu_1$	$\nu_3 + 5\,\nu_1$
0,880	11 364	—	—	—	—	$3\,\nu_1 + \nu_2$	$7\,\nu_2$
0,792	12 624	—	—	—	—	$4\,\nu_1$	$8\,\nu_2$
0,647	15 442	nach Dennison ist ν_4 : 2,22 μ	—	—	—	$5\,\nu_1$	—

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **31**, 273—276, 1925.
[2]) F. Hund, ebenda **31**, 81—107, 1925.
[3]) D. M. Dennison, Phil. Mag. (7) **1**, 195—218, 1925.
[4]) R. Robertson u. I. I. Fox, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 161—210, 1928.
[5]) E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 305—308 und 684—691, 1929.
[6]) R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333—354, 1929.

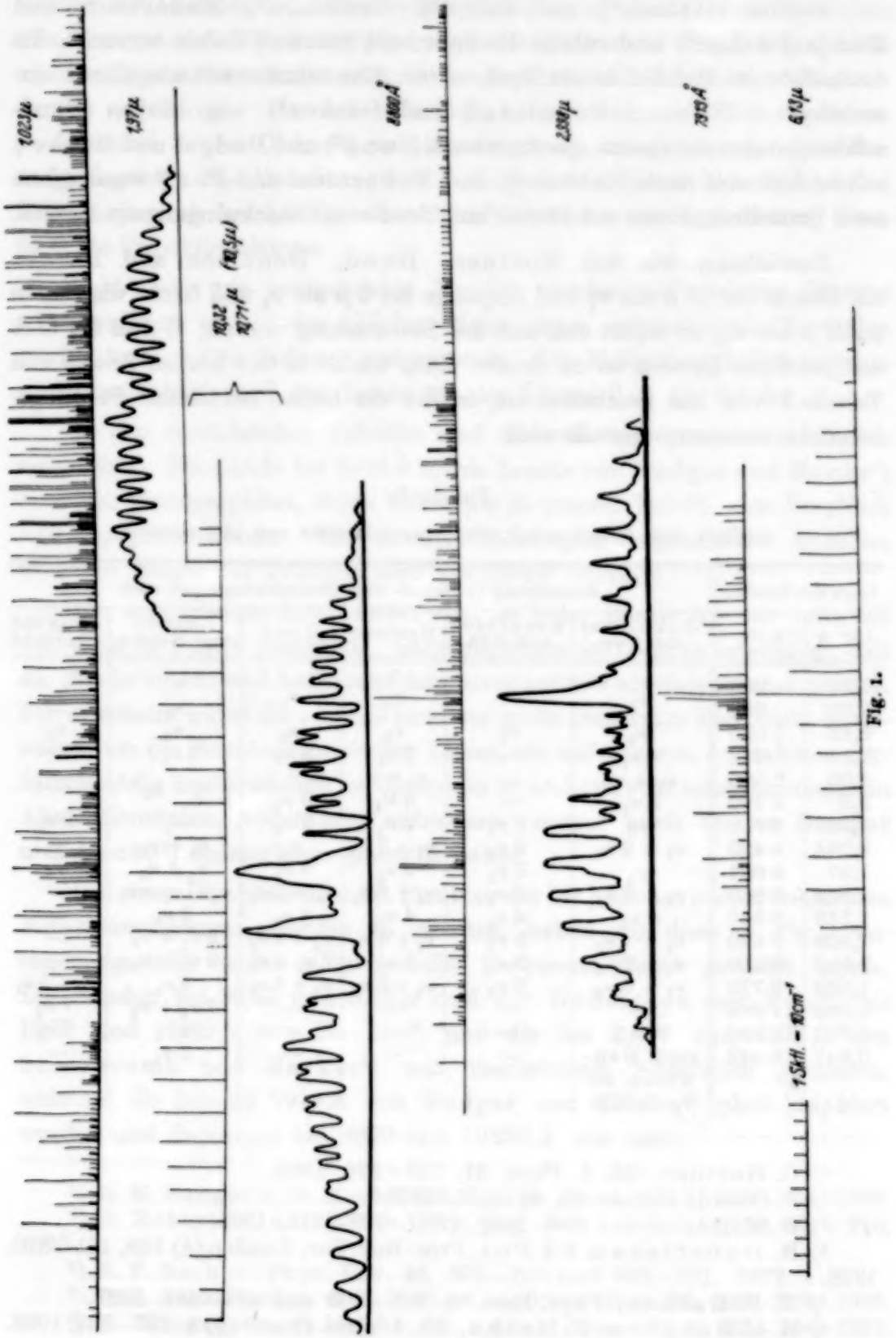


Fig. 1.

Aus Fig. 1 erkennt man ferner deutlich drei verschiedene Bandentypen, denen die dargestellten Banden wie folgt zugeordnet sind:

Typus I	Typus II	Typus III
6,13 μ	10,55 μ	1,97 μ
2,998 μ	10,23 μ	1,023 μ
0,880 μ	(nur teilweise als	(nur teilweise als
0,7919 μ	Kombinationsbande)	Kombinationsbande)

Eine mögliche Erklärung dieser drei Typen haben Schaefer und Matossi[1]) gegeben.

Nehmen wir an, daß das NH_3-Molekül einen symmetrischen Kreisel darstellt, so hat es drei Trägheitsmomente A, B und C, von denen zwei (A und B) gleich sind. Das dritte, auf die Symmetrieachse bezogene Trägheitsmoment C ergibt sich aus der Formel:

$$\Delta \nu = \frac{h}{4\pi^2 c}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right),$$

wobei man das Trägheitsmoment A dem Bandentypus I entnehmen kann und $\Delta \nu$ gleich dem Abstand der Nullzweige in Typus II ist, den wir als Mittelwert konstanter Differenzen der Bande bei 1,023 μ entnommen haben, was durch * neben den Schwingungszahlen in Tabelle 2 angedeutet ist. Das Trägheitsmoment $A = B$ findet man nach der Formel:

$$A = B = \frac{h}{4\pi^2 c}\Delta \nu,$$

worin $\Delta \nu$ der konstante Bandenabstand des Rotationsspektrums ist, den wir als Mittelwert konstanter Abstände in der Bande bei 8800 Å berechnet haben, wie in Tabelle 1 durch das Zeichen * neben den Schwingungszahlen angedeutet ist. In der folgenden Tabelle 4 haben wir alle bisher ermittelten konstanten Differenzen mit unseren Werten zum Vergleich zusammengestellt, woraus hervorgeht, daß die von den verschiedenen Autoren gefundenen Werte verhältnismäßig gut übereinstimmen.

Für die Trägheitsmomente ergeben sich danach die in der letzten Spalte der Tabelle 5 angegebenen Werte. In der Tabelle 5 sind ferner alle bisher ermittelten Trägheitsmomente des NH_3 zum Vergleich mit unseren Werten aufgeführt. Man sieht daraus, daß die Trägheitsmomente A und B mit allen entsprechenden früheren Angaben verhältnismäßig sehr gut übereinstimmen, während alle Werte für das dritte Trägheitsmoment sehr

[1]) Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin, Springer, 1930.

Tabelle 4.

Tabelle der konstanten Differenzen in cm^{-1}.

Barker[1])	Robertson und Fox[2])	Stinchcomb und Barker[3])	Spence[4])	Badger und Cartwright[5])	Badger u. Mecke[6])	Lueg und Hedfeld
9,925 9,98		9,98				9,3
18,7 20,2	17,07 17,39 19,7 17,537 15,7 19,8 19,6 20,8	19,67	19,7	19,957	19,85	19,57

streuen, was natürlich zum Teil an der Ungenauigkeit der verschiedenen Berechnungsmethoden selbst liegt. Der von uns gefundene Wert $C = 4{,}91 \cdot 10^{-40}\,gcm^2$ liegt innerhalb der Grenzen der früher bestimmten Werte.

Aus den Trägheitsmomenten berechnen sich nach den Formeln:

$$A = B = \tfrac{1}{2} C + \mu h^2$$

und

$$\mu r^2 = A + \frac{1}{2}\,\frac{N - 3H}{N + 3H} \cdot C = A + \frac{11}{34} C,$$

wobei μ die reduzierte Masse des NH_3-Moleküls

$$\mu = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}$$

($\mu_1 = 3H$; $\mu_2 = N$) ist, die in der letzten Spalte der Tabelle 6 von uns errechneten Molekülkonstanten, denen die früheren Angaben beigefügt sind. Es ist: h die Höhe der Pyramide, r der N—H-Abstand und s der H—H-Abstand.

---

[1]) E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 305—308 und 684—691, 1929.
[2]) R. Robertson u. I. I. Fox, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 161—210, 1928.
[3]) G. A. Stinchcomb u. E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 305—308, 1929.
[4]) B. J. Spence, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 127—132, 1925.
[5]) R. M. Badger u. C. H. Cartwright, Phys. Rev. **33**, 692—700, 1929.
[6]) R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333—354, 1929.

Tabelle 5. Tabelle der Trägheitsmomente.

Schierkolk[1])	Hund[2]) nach Schierkolk	Schierkolk[1])	Hund nach Eucken[3])[4])	Barker[5])	Robertson[6]) und Fox	Badger[7])	Badger[8]) und Mecke	Lueg und Hedfeld
(Aus der Intensitätsverteilung der Rotationsschwingungsbanden)	3,0 5,0	1,48 aus der Bande bei 10,5 μ		2,8	3,49 aus den Energiebeziehungen		2,79 (J_1) 2,74 (J_2)	A B } 2,82
1,5		2,72 aus der Bande bei 6,1 μ	Aus Dampfdruckmessungen (1924)		2,78 aus der Bandenstruktur	2,77 aus den Rotationsbanden bei 55 bis 130 μ		
2,7	3,2		4 bis 5	5,53			3,40 (J_3)	C 4,91
0,906 nach der Formel $J = \frac{2kT}{(2\pi\nu_{max})^2}$ ν_{max} nach Rubens und Wartenberg bei 67 μ	4,7		Aus der Dampfdruckkurve (1920) $0{,}91 \cdot 10^{-40}$		2,72 2,81 2,82 2,77 } aus Bandenspektren 1,26 aus dem Verhältnis $J_2 : J_1$			

[1]) K. Schierkolk, ZS. f. Phys. **29**, 277–287, 1924.
[2]) F. Hund, ebenda **31**, 81–107, 1925.
[3]) A. Eucken, E. Karwat u. F. Fried, ZS. f. Phys. **29**, 1–35, 1924.
[4]) A. Eucken, Jahrb. d. Radioakt. **16**, 361–411, 1920.
[5]) E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 305–308 und 684–691, 1929.
[6]) R. Robertson u. I. I. Fox, Proc. Roy. Soc. (A) **120**, 161–210, 1928.
[7]) R. M. Badger, Nature **121**, 942, 1928.
[8]) R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333–354, 1929.

Tabelle 6.

Tabelle der Molekülkonstanten.

Bezeichnung	Hund[1]	Barker[2]	Badger und Mecke[3]			Robertson und Fox[4]	Lueg und Hedfeld
			für $\Delta_{\nu m} = 3{,}56$ stumpfe Pyramide	für $\Delta_{\nu m} = 3{,}56$ spitze Pyramide	für $\Delta_{\nu m} = 4{,}6$		
h		0,1—0,3	0,517	0,627	0,485		0,3
r	1,35		0,977	0,934	0,987	0,82	1,04
s	1,4		1,43				1,72
$\sphericalangle(hr)$			58°	48°	60° 30′		73° 15′

Alle Längenangaben in der Tabelle sind mit 10^8 multipliziert.

Die aus unseren Werten sich ergebende Pyramide für das NH_3-Molekül ist etwas flacher als das von Badger und Mecke[3]) angegebene Modell und kommt der Angabe Barkers[2]) sehr nahe, daß die Höhe der Pyramide zwischen 0,1 und $0{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm liegen müsse.

Bei diesen Untersuchungen wurden Hilfsmittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft benutzt, wofür wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Herrn Prof. Konen sind wir für die Bereitstellung der Institutsmittel zu besonderem Dank verpflichtet.

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81—107, 1925.
[2]) E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 305—308 und 684—691, 1929.
[3]) R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333—354, 1929.
[4]) R. Robertson u. I. I. Fox, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 161—210, 1928.

Leitfähigkeit von Ölen bei tiefen Temperaturen.

Von **A. Gemant** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1932.)

1. Einleitung. 2. Der Gleichstromverstärker. 3. Der Meßkondensator. 4. Arbeitsmethodik. 5. Meßergebnisse. 6. Zusammenfassung.

1. Einleitung. Die Gleichstromleitfähigkeit von Mineralölen im homogenen Feld bei mäßigen Feldstärken ist bisher hauptsächlich von Zimmertemperatur aufwärts gemessen worden. Für die Kenntnis der Öle ist jedoch auch das Gebiet der tieferen Temperaturen von Interesse und deshalb nahmen wir es vor, die Leitfähigkeiten von + 20 bis — 60° C durchzumessen.

Da man es hier mit relativ kleinen Strömen zu tun hat, so bieten die Messungen einige Schwierigkeiten. Mit einem Spiegelgalvanometer kommt man nicht mehr aus, es war deshalb erforderlich, einen Gleichstromverstärker zu verwenden. Auch dafür waren die Ströme in einem gewöhnlichen Ölkondensator noch zu schwach. Die Spannung zu erhöhen, wäre nicht zweckmäßig gewesen, weil ein Kondensator für höhere Spannungen entsprechend geringere Kapazität hat, wodurch der gewonnene Vorteil wieder verloren geht. Wir zogen es daher vor, mit niedriger Spannung zu arbeiten und dafür die Kapazität des Kondensators soweit wie möglich zu erhöhen. Dadurch erhielten wir genügend große Ströme, um bis — 60° C herunter messen zu können.

Wir untersuchten drei verschiedene Öle: ein Transformatorenöl, ein Automobilöl und ein Zylinderöl. Die Logarithmen der Leitfähigkeiten als Funktion des Reziproken der absoluten Temperatur aufgetragen, geben bis zu einer bestimmten Temperatur angenähert Gerade, wie man sie für höhere Temperaturen vorfindet. Je nach der Natur des Öles tritt dann bei tieferen Temperaturen eine Verflachung des Neigungswinkels auf. Das würde auf eine Änderung des Aggregatzustandes hindeuten. Solche Änderungen im Neigungswinkel sind z. B. auch bei Gläsern im halbfesten Zustande bekannt. Bemerkenswerter ist schon die Tatsache, daß bei zäheren Ölen in diesem Gebiet eine starke S-förmige Schlängelung der Kurve auftritt oder mit anderen Worten, daß in einem kleinen Temperaturintervall die Leitfähigkeit mit fallender Temperatur zunimmt. Ob allerdings dieser Verlauf reell ist, kann man noch nicht mit absoluter Sicherheit behaupten. Zur einwandfreien Entscheidung dieser Frage wären noch weitere Unter-

suchungen erforderlich. Sofern der Befund reell ist, kann man auf die Struktur solcher Öle interessante Folgerungen ziehen.

Im folgenden seien zunächst der Verstärker, der Ölkondensator hoher Kapazität und die Meßmethodik beschrieben. Sodann folgen die Meßergebnisse mit den Folgerungen, welche sie zulassen[1]).

2. Der Gleichstromverstärker. Fig. 1 gibt ein schematisches Bild der Anordnung. *a* ist ein Verstärkerrohr (ein Doppelgitterrohr), dessen Steuergitter mit dem Heizfaden mittels eines hochohmigen Widerstandes *b* verbunden ist. Dieser Widerstand befindet sich in Serie zum Ölkondensator *c*, so daß die darin fließenden Ströme einen entsprechenden Spannungsabfall an *b* erzeugen. Dieser Spannungsabfall überlagert sich der Gitterspannung *d* und ändert den Anodenstrom. Die Änderung des letzteren ist meist gering, so daß man mit einem Galvanometer arbeiten muß. Zu diesem Zweck verwendet man eine Kompensationsschaltung. *e* ist ein Potentiometer, welches so eingestellt war, daß das Galvanometer *f* keinen Ausschlag gab. Der Anodenstrom floß am parallelen Widerstand *g* ab, welcher höher sein muß als der des Galvanometerzweiges, damit die Änderungen des Anodenstromes hauptsächlich im letzteren abfließen. Die Anodenspannung *h* lag sowohl an der Anode wie am Raumladegitter. *i* ist die Heizbatterie, *k* die Spannungsquelle von 100 Volt (eine Trockenbatterie) und *l* ist ein Schalter, welcher gestattet, den Kondensator *c* entweder durch die Batterie oder direkt zu erden. *m* diente zum Kurzschließen des Galvanometers.

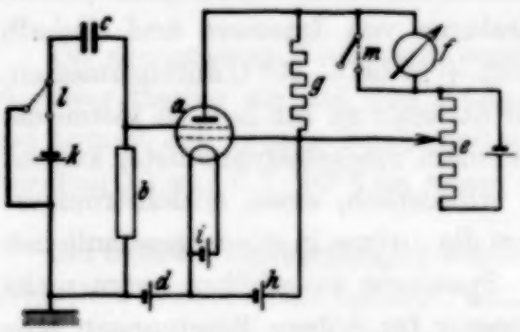


Fig. 1. Gleichstromverstärker.

Die Hauptsache ist ein geeignetes Rohr. Es muß verschiedenen Bedingungen genügen. Erstens soll die Isolation des Steuergitters gegen die anderen Elektroden hochwertig sein, am besten mittels Bernsteinausführung. Zweitens soll der Emissionsstrom möglichst konstant sein, damit keine Schwankungen im Anodenstrom entstehen. Die dritte Forderung bezieht sich auf ein hochgradiges Vakuum. Denn Spuren von Ionen bewirken das Auftreten von Gitterströmen, wodurch bei großem Gitterwiderstand die Steilheit der Röhre zu stark herabgesetzt wird. Aus diesem Grunde nimmt man auch ein Doppelgitterrohr. Das Raumladegitter ermöglicht es, mit Anodenspannungen von einigen Volt zu arbeiten, so daß

[1]) Die Versuche hatte ich im Kabelwerk der Siemens-Schuckert-Werke ausgeführt.

man sich unterhalb der Ionisationsgrenze befindet. Allen diesen Anforderungen genügte ein Rohr von Siemens & Halske, welches sonst für Röntgendosismesser Verwendung fand. Die Bernsteinisolierung wurde durch in einem Vorraum eingeschmolzenes Phosphorpentoxyd trocken gehalten. Die Heizspannung war 3,5 Volt, die Heizstromstärke 0,5 Amp. Die Anodenspannung betrug + 6 Volt, die Gitterspannung — 6 Volt.

Als Vorschaltwiderstand wurde ein hochohmiger Flüssigkeitswiderstand[1]) benutzt. Er betrug $2 \cdot 10^9$ Ohm. Die Flüssigkeit war in einem Glasrohr mit Platinzuführungen eingeschmolzen und hielt sich vollständig konstant. Mit diesem hohen Widerstand war die Steilheit der Röhre wesentlich niedriger als ohne ihn, sie betrug etwa 0,03 mA/Volt. 1 Volt am Widerstand b erzeugt einen Strom von $5 \cdot 10^{-10}$ Amp., so daß der Verstärkungsgrad der Anordnung $6 \cdot 10^4$ beträgt.

Die Potentiometerspannung war 2 Volt, der Widerstand e 70 Ohm. Als Meßinstrument kam entweder ein Galvanometer von 750 Ohm und $2{,}6 \cdot 10^{-7}$ Amp. Empfindlichkeit oder ein Spiegelgalvanometer von $2 \cdot 10^{-9}$ Amp. Empfindlichkeit mit entsprechenden Shunts zur Anwendung. Der Widerstand g betrug 5000 Ohm.

3. Der Meßkondensator. Der Aufbau des Meßkondensators sei an Hand der Fig. 2 erläutert. Er bestand aus 13 Platten P aus Messing von der Fläche 180×205 mm² und der Stärke 1,5 mm. Der Abstand zwischen je zwei Platten war 2 mm. Die Platten waren in abwechselnder Folge durch die Metalleisten L miteinander verbunden, so daß zwei Plattensätze entstanden sind. Die Gesamtkapazität des Systems in Luft betrug 1800 cm.

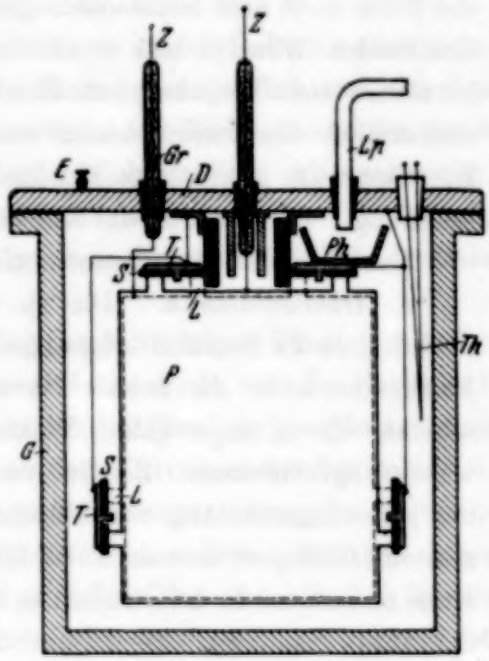


Fig. 2. Meßkondensator.

Die Platten wurden in ihrer gegenseitigen Lage durch die Stäbe S aus ölbeständigem Preßmaterial von hoher Isolation und durch die metallenen T-Stücke festgehalten. Sowohl die Leisten L wie die T-Stücke waren mit Schrauben am Preßmaterial befestigt. Die beiden Sätze hingen mittels der

[1]) A. Gemant, Elektrophys. d. Isolierstoffe, Berlin, Julius Springer, 1930, S. 77.

beiden oberen mittleren Isolierstücke am Deckel *D* eines gußeisernen Gehäuses *G*. Die gegenüberliegenden Ränder des Gehäuses und des Deckels waren plangeschliffen. Alle T-Stücke waren leitend mit dem Gehäusedeckel verbunden, welcher seinerseits (wie auch der untere Teil des Gehäuses) mittels *E* geerdet war. Die T-Stücke dienen somit, wie ersichtlich, alle zum Auffangen der Kriechströme. Die Zuführungen zu den beiden Sätzen erfolgten durch Drähte, welche mittels Siegellack in Glasröhren *Gr* eingeschmolzen waren. Die Glasröhren saßen in Gummistopfen, welche in entsprechende Löcher im Deckel paßten. Durch den Deckel führt noch ein weiteres Glasrohr *Lp* zur Luftpumpe, damit das Öl während der Messungen unter Vakuum stehen konnte. Eine Schale *Ph* war mit Phosphorpentoxyd gefüllt und diente zur Absorption der letzten Feuchtigkeitsreste. Die Abdichtung des Deckels gegen das Gehäuse erfolgte mit einem Gummiring. Rechts seitlich ist ein Thermoelement *Th* zu sehen.

Als Thermostat diente ein doppelwandiges Messinggehäuse, welches der Form nach dem Kondensatorgehäuse angepaßt war. Der Raum zwischen den beiden Wänden war evakuiert, um die Wärmeableitung nach außen herabzusetzen. Zwischen dem Kondensator und der Innenwand des Thermostaten blieb ein Zwischenraum von 2 bis 3 cm Breite zurück. In diesen Zwischenraum kam festes Kohlendioxyd mit Aceton vermischt als Kältemischung. Oben wurde der Zwischenraum durch Asbestplatten abgedeckt.

Der Kondensator konnte glatt bis 200 Volt beansprucht werden.

4. Arbeitsmethodik. Die zu untersuchenden Öle sind zunächst bei 110° C etwa 24 Stunden lang abgedampft worden. Dann kamen sie in den Meßkondensator, die Schale *Ph* wurde frisch mit Phosphorpentoxyd beschickt, die Pumpe (eine Wasserstrahlpumpe mit Trocknungsvorlage) wurde angeschlossen. Sie lief von da an während des ganzen Versuchs, um jede Ansammlung von Feuchtigkeit zu vermeiden. Ohne diese Vorsichtsmaßnahmen war es nicht möglich, die Isolierungen auf der nötigen Höhe zu halten. Es ist nämlich zu bedenken, daß zwischen dem Plattensatz, der zum Verstärker führt, und Erde nach Fig. 1 ein Widerstand von $2 \cdot 10^9$ Ohm sich befindet. Folglich müssen alle Isolierungen auf Fig. 2, die zwischen den Plattensätzen einerseits, den T-Stücken und dem Gehäuse andererseits liegen, mindestens von der Größenordnung 10^{11} Ohm sein, damit sie die Verstärkung nicht beeinträchtigen.

Der Kondensator kam nunmehr in das Kältegefäß, der Zwischenraum wurde mit Kohlensäureschnee ausgefüllt. Es wurden ursprünglich Versuche gemacht, ob das Thermoelement an der Seite die Temperaturen richtig angibt. Es befanden sich zu dem Zweck Thermoelemente oben und unten

und auch mitten im Kondensator, indem die mittelste Platte 5 mm dick war, und das Thermoelement an einer seitlichen Bohrung beinahe bis zur Mitte vordrang. Der Unterschied in den Angaben der verschiedenen Elemente war nicht sehr groß, etwa 5°. Da die vielen Elemente leicht zu Isolationsstörungen Anlaß gaben, wurde auf sie bei den Hauptversuchen verzichtet.

Im Laufe einiger Stunden wurde die tiefste Temperatur, etwa —60° im Öl erreicht. Es konnten nicht beliebige Temperaturen im Kältegebiet durch bestimmte Mischungen festgelegt werden, so mußten wir einfach am aufsteigenden Temperaturast arbeiten, welcher erfahrungsgemäß langsamer verlief als der abnehmende Ast. Dadurch wird natürlich eine Fehlerquelle hereingebracht, indem die Temperatur im Innern ein Gefälle aufweisen wird. Aus den Meßergebnissen mit mehreren Thermoelementen kann man jedenfalls folgern, daß der Unterschied in den einzelnen Kondensatorpunkten 5° nicht übersteigt. Eine ganze Versuchsreihe vom Ansetzen des Schnees bis zum Durchmessen aller Punkte dauert auf diese Weise etwa 24 Stunden.

Was nun die Meßmethode selbst betrifft, so ist folgendes zu erwähnen. Vor jeder einzelnen Messung wurde eine Eichung ausgeführt, um von den Schwankungen des Verstärkers frei zu werden. Die Eichwerte waren meist übereinstimmend, nur gelegentlich zeigten sich größere Abweichungen. Geeicht wurde mittels eines Flüssigkeitswiderstandes von $1{,}6 \cdot 10^{11}\,\Omega$, dessen genauer Wert von Zeit zu Zeit auch nachgemessen wurde (mittels Hochspannung und Galvanometer).

Die Messung ging so vor sich, daß nach richtiger Einstellung des Potentiometerwiderstandes e der Schlüssel l von Erde auf die Batterie k geschaltet wurde. Währenddessen blieb der Schlüssel m geschlossen, um die sehr hohen Lade- und Nachladeströme vom Galvanometer fernzuhalten. Nach etwa 15 Minuten wurde m geöffnet und die Zeigerstellung des Galvanometers abgelesen. Dann wurde m geschlossen, l zur Erde geschaltet, etwa 5 Minuten gewartet (die Entladeströme sind bei Ölen von ziemlich kurzer Dauer), m geöffnet und das Galvanometer wieder abgelesen. Der Unterschied zwischen den beiden Stellungen ergab den zu messenden Strom.

Eine weitere Fehlerquelle kam nun dadurch hinzu, daß der Zeiger des Galvanometers, auch wenn der Kondensator etwa geerdet ist, ständig ein wenig weiter wandert. Das liegt vermutlich an der Inkonstanz des Heizstromes, kann aber auch andere unkontrollierbare Gründe haben. Streng genommen müßte man daher jeden Meßpunkt in eine Reihe von Meßpunkten: Zeigerstellung abhängig von der Zeit auflösen. Indem man für beide Stellungen des Schlüssels l eine gesonderte Kurve erhält, beide

für große Zeiten extrapoliert und dann für große Zeiten den Unterschied nimmt, könnte man sich von der Nullpunktswanderung frei machen. Solche Messungen würden sich aber derart in die Länge ziehen, daß währenddessen die Temperatur im Kondensator nicht mehr konstant bliebe, die Messungen würden also dadurch bedeutend gefälscht. Wir zogen daher das oben geschilderte abgekürzte Verfahren vor, indem wir von der Erfahrung Gebrauch machten, daß die Entladeströme ziemlich schnell (etwa in 5 Minuten) abklingen, und daß die Nullpunktsverschiebung während dieser Zeit zu vernachlässigen sei. Allerdings kommt dadurch eine weitere Fehlerquelle in die Messungen herein, die wir durchschnittlich zu etwa $\pm 3\%$ schätzen würden.

5. Meßergebnisse. Wir geben die Befunde an Kurven wieder, welche den Logarithmus des spezifischen Widerstandes $\log \varrho$ in Abhängigkeit von $1/T$ (T = absolute Temperatur) darstellen. Auf der Abszisse sind auch die entsprechenden Celsiusgrade aufgetragen.

Fig. 3 gibt Messungen an einem Transformatorenöl wieder (Viskosität bei 20° 0,35 Poise). Die beiden Kurven entsprechen demselben Öl, aber verschiedenen Abdampfungen, zeigen also eine kleine Verschiebung gegeneinander. Der Verlauf ist herunter bis $-25°$ ziemlich geradlinig, von da ab wird die Neigung etwas flacher. Fig. 4 bezieht sich auf dasselbe Öl, welches jedoch mit Kupfereinlagen mehrere Tage lang auf 200° C erhitzt wurde. Die Kurve erstreckt sich hier von -60 bis $+80°$, um das ganze Gebiet zu übersehen. Der Verlauf ist derselbe, nur liegen die Widerstandswerte um etwas mehr als eine Zehnerpotenz niedriger.

Fig. 5 bezieht sich auf eine Art Automobilöl amerikanischen Ursprungs, Cable Saturant Oil genannt, geliefert von der The Texas Company. Es ist ein Öl hoher Zähigkeit (bei 20° C 140 Poise). Die einzelnen Kurven sind Wiederholungen der Meßreihe. Der Verlauf ist bis $-10°$ ziemlich linear, die Isolation allerdings um eine Zehnerpotenz besser als beim Trafoöl; von da ab wird der Neigungswinkel bedeutend flacher: die Änderungen in der Leitfähigkeit von -10 bis $-60°$ sind gering. Außerdem kommt der in der Einleitung erwähnte merkwürdig geschlängelte Verlauf hinzu. Es hat den Anschein, daß die Leitfähigkeit von -20 bis $-35°$ zunimmt.

Fig. 6 gibt Messungen an einem Zylinderöl wieder (Viskosität bei 35° 100 Poise), ebenfalls mit einer Wiederholung bei verschiedener Abdampfung. Der Verlauf ist dem des vorigen Öles ähnlich, nur liegen die Widerstandswerte absolut niedriger. Die scharfe Verflachung beginnt hier erst bei $-20°$, der S-förmige Verlauf mit dem negativen Temperaturkoeffizienten ist wiederum vorhanden.

Aus den Messungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

a) Ordnet man die drei Öle nach steigenden Widerstandswerten, also nach ihrer Isolationsgüte, so bekommt man die Reihenfolge Trafoöl

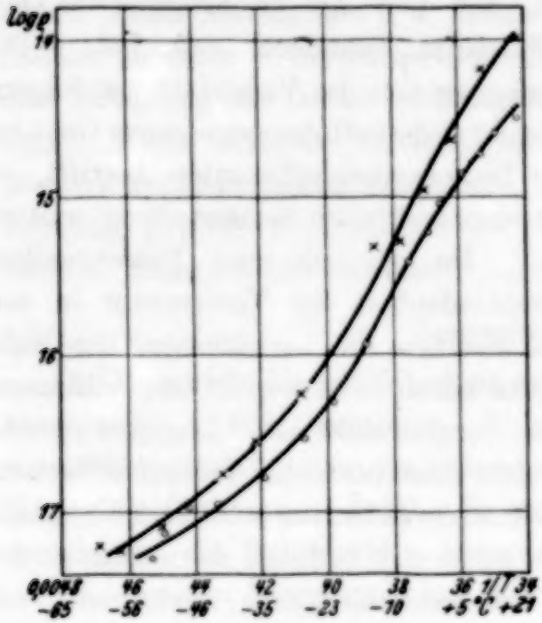


Fig. 3. Transformatorenöl.

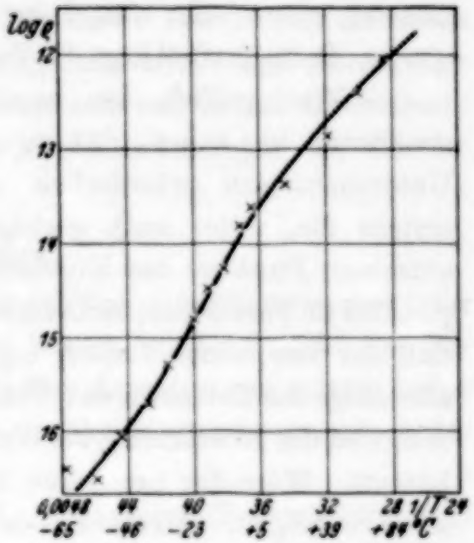


Fig. 4. Überheiztes Transformatorenöl.

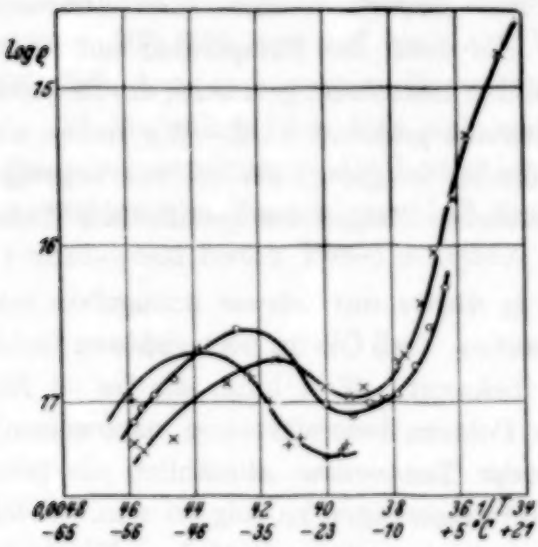


Fig. 5. Automobilöl.

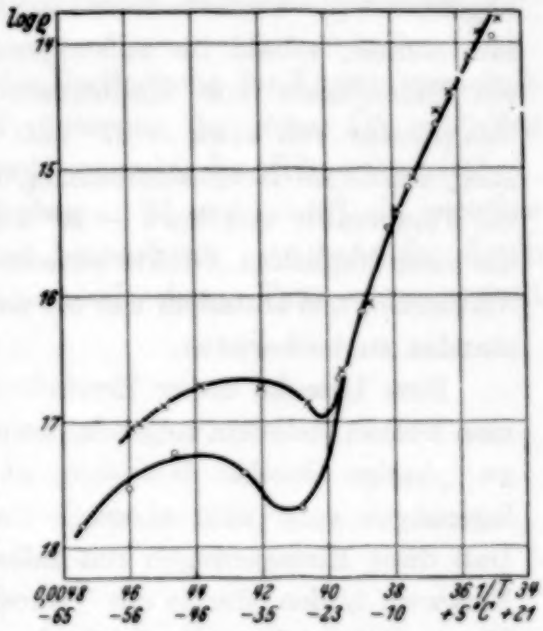


Fig. 6. Zylinderöl.

<Zylinderöl<Automobilöl. Man kann diese Reihe nicht aus den Viskositäten herauslesen, sie hängt in bestimmter Weise auch von der chemischen Zusammensetzung ab.

b) Die scharfe Verflachung ist ein Zeichen einer Änderung des Aggregatzustandes. Vermutlich tritt hier hohe Plastizität auf. Von da ab nimmt dann die Leitfähigkeit nicht so sehr mit der Temperatur ab wie im viskösen Gebiet. Merkwürdig ist, daß diese Art Verfestigung des Öles beim Automobilöl schon bei -10^0, beim Zylinderöl erst bei -20^0 einsetzt, also wieder umgekehrt, als man es von der Viskosität her folgern würde. Beim Trafoöl liegt die Verfestigung außerhalb des gemessenen Gebiets.

c) Was endlich den negativen Temperaturkoeffizienten betrifft, so erwähnten wir schon, daß zu seiner einwandfreien Sicherstellung weitere Untersuchungen erforderlich wären. Da nämlich zwei Fehlerquellen, erstens die, wenn auch geringe Verschiedenheit der Temperatur in den einzelnen Punkten des Kondensators, zweitens die Verschiebung des Nullpunktes im Verstärker, nicht zu vermeiden waren, so ist es nicht ausgeschlossen, daß der besondere Verlauf irgendwie vorgetäuscht ist. Dagegen spricht allerdings die Tatsache, daß Trafoöle stets einen normalen Verlauf aufweisen, während die Krümmung bei den beiden anderen Sorten stets zum Vorschein kommt. Wäre der besondere Verlauf apparativ bedingt, dann müßten ihn alle Öle zeigen. Ferner haben wir, um die Fehlerquelle, herrührend vom Temperaturverlauf, herabzudrücken, die Methodik bei einem der Versuche abgeändert (die kürzeste Kurve auf Fig. 5). Hier wurde nämlich der Kohlensäureschnee, sobald im aufsteigenden Ast -40^0 erreicht wurde, durch ein Eutektikum von Kaliumcarbonat ersetzt, welches eine konstante Temperatur von etwa -37^0 hat. Als dann die Temperatur auf -25^0 stieg, wurde Eis-Kochsalzmischung in den Kälteraum gebracht, durch welche die Temperatur von etwa -20^0 konstant gehalten wird. Wir haben also die zwei fraglichen Punkte einwandfreier festgelegt als bei den sonstigen Versuchen, und trotzdem war ein deutliches Steigen des spezifischen Widerstandes zu beobachten.

Eine Ursache dieser Erscheinung dürfte nur schwer anzugeben sein, man könnte vielleicht folgendes vermuten. Daß Öle im hochviskösen Gebiet zweiphasige Gebilde darstellen, ist bekannt. Man kann die festen Einlagerungen auch mikroskopisch im Polarisationsmikroskop nachweisen[1]). Daß diese Einlagerungen mit fallender Temperatur allmählich ein feines Netzwerk bilden, dürfte aus Viskositätsmessungen zu folgern sein. Solche Messungen ergeben nämlich[2]) das Auftreten einer deutlichen Elastizität

[1]) E. Bormann u. A. Gemant, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **10**, Heft 2, S. 119, 1931.

[2]) Die betreffende Arbeit des Verfassers erscheint demnächst als Berliner Akademie-Bericht.

bei Zylinderölen schon von + 40° abwärts. Nun hat die Grenzfläche der beiden Phasen infolge adsorbierter Ionen eine höhere Leitfähigkeit als das Innere. Erfolgt also ein richtiger Zusammenschluß der Einlagerungen zu einem festen Maschenwerk, so müssen auch die bisher getrennten Grenzflächen zu einer einheitlichen leitenden Fläche zusammentreten, wodurch eine Erhöhung der Gesamtleitfähigkeit mit fallender Temperatur eintreten muß. Nach erfolgter Verfestigung des Gerüstes tritt dann wieder der positive Temperaturkoeffizient auf. Man kann also auf Grund dieser Beobachtung gewisse Folgerungen auf die Strukturänderungen der Öle bei tieferen Temperaturen ziehen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Leitfähigkeit von Mineralölen von Zimmertemperatur abwärts bis — 60° C gemessen. Zu diesem Zweck wurde ein Gleichstromverstärker gebaut, sowie ein besonderer Meßkondensator von relativ hoher Kapazität (1800 cm in Luft). Es wurden ein Transformatoren-, ein Automobil- und ein Zylinderöl untersucht.

2. Aus den logarithmischen Kurven Leitfähigkeit—Temperatur ergibt sich folgendes:

a) Die absolute Höhe der Kurven gestattet einen weitgehenden Vergleich der Isolationsgüte der Öle.

b) Aus der verhältnismäßig scharfen Verflachung der Kurven unterhalb von — 10° läßt sich auf eine Art Verfestigung der zähen Öle schließen (ähnlich dem sogenannten Transformationspunkt der Gläser bei 400° C).

c) Bei zähen Ölen läßt sich zwischen — 20 und — 40° ein *negativer* Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit beobachten, man kann ihn durch gerüstförmigen Zusammenschluß der oberhalb dieser Temperatur zerteilt vorhandenen festen Phase erklären.

Konfigurationsraum und zweite Quantelung [1]).

Von **V. Fock** in Leningrad.

(Eingegangen am 10. März 1932.)

Es wird der Zusammenhang zwischen der Methode der gequantelten Wellenfunktionen und der Koordinatenraummethode untersucht. Die Operatoren der zweiten Quantelung werden in einer Folge von Konfigurationsräumen für 1, 2, ... usw. Teilchen dargestellt. Die gewonnene Darstellung ermöglicht eine einfache Ableitung der Hartreeschen Gleichungen mit Austausch.

Die Äquivalenz der Methode der quantisierten Wellenfunktionen mit derjenigen der gewöhnlichen Wellenfunktionen im Konfigurationsraum ist im Prinzip bekannt; jedoch scheint es, daß der engere Zusammenhang zwischen den beiden Methoden keine genügende Beachtung gefunden hat. In der vorliegenden Arbeit wird die Beziehung zwischen den beiden Methoden eingehend verfolgt. Es erweist sich, daß diese Beziehung so eng ist, daß man in jedem Stadium der Rechnung mit gequantelten Wellenfunktionen unmittelbar zum Konfigurationsraum übergehen kann.

Die Arbeit enthält zwei Teile. Der *erste Teil* hat einen einleitenden Charakter und enthält eine Ableitung und Zusammenstellung bekannter Resultate. Es wird dort der Übergang vom Konfigurationsraum zur zweiten Quantelung für den Fall der Bose- und Fermistatistik betrachtet, wobei die Eindeutigkeit der Bestimmung der Reihenfolge nicht vertauschbarer Faktoren besonders betont wird. Den Ausgangspunkt der Betrachtungen des *zweiten Teiles* bilden die Vertauschungsrelationen zwischen den gequantelten Wellenfunktionen (ψ-Operatoren). Es wird gezeigt, daß diese Relationen durch gewisse Operatoren befriedigt werden, welche auf eine Folge von gewöhnlichen Wellenfunktionen für 1, 2, ... n, ... Teilchen wirken. Dadurch werden die ψ-Operatoren im Konfigurationsraum (genauer: in einer Folge von Konfigurationsräumen) dargestellt. Ferner wird die Abhängigkeit der ψ-Operatoren von der Zeit betrachtet und es wird die Form des Operators $\dot{\psi} = \frac{\partial \psi}{\partial t}$ gefunden. Auf Grund der gewonnenen Darstellung wird gezeigt, daß die zeitabhängige Schrödingergleichung für die ψ-Operatoren als eine Folge von gewöhnlichen Schrödingergleichungen

---

[1]) Der Inhalt dieser Arbeit wurde im Januar 1931 im theoretischen Seminar an der Universität Leningrad vorgetragen; wegen äußerer Umstände hat sich aber die Publikation verzögert.

für 1, 2, ... n, ... Teilchen geschrieben werden kann. Als weitere Anwendung der gewonnenen Darstellung wird eine einfache Ableitung der Hartreeschen Gleichungen mit Austausch gegeben.

Erster Teil[1]).

Übergang vom Konfigurationsraum zur zweiten Quantelung[2]). Wir bezeichnen mit x_r die Gesamtheit der Variablen des r-ten Teilchens [also z. B. die Koordinaten und den Spin des Elektrons, $x_r = (x_r, y_r, z_r, \sigma_r)$] und betrachten die Wellenfunktion

$$\psi(x_1\, x_2 \ldots x_n; t), \tag{1}$$

welche im Konfigurationsraum die Gesamtheit der n untereinander gleichen Teilchen beschreibt. Es ist zweckmäßig, durch eine kanonische Transformation von den ursprünglichen Variablen x zu neuen Variablen E mit nur diskreten Werten

$$E = E^{(1)},\ E^{(2)},\ \ldots E^{(r)},\ \ldots \tag{2}$$

überzugehen; die Größen (2) kann man sich als Eigenwerte eines Operators mit diskretem Spektrum denken. Bezeichnen wir die entsprechenden Eigenfunktionen mit

$$\psi_r(x) = \psi(E^{(r)}, x), \tag{3}$$

so ist die transformierte Wellenfunktion

$$c(E_1 E_2 \ldots E_n; t) \tag{4}$$

mit der ursprünglichen Wellenfunktion (1) durch die Relation

$$\psi(x_1\, x_2 \ldots x_n; t) = \sum_{E_1 \ldots E_n} c(E_1\, E_2 \ldots E_n; t)\, \psi(E_1; x_1) \ldots \psi(E_n; x_n) \tag{5}$$

verknüpft, wo jede der Summationsvariablen $E_1, E_2, \ldots E_n$ alle Werte (2) durchläuft.

Die Schrödingergleichung im Konfigurationsraum lautet[3])

$$H\psi(x_1 \ldots x_n; t) - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \tag{6}$$

---

[1]) Der mit der Theorie der zweiten Quantelung vertraute Leser kann diesen ersten Teil überschlagen und die Lektüre gleich mit dem zweiten Teil anfangen.

[2]) Literatur: 1. Einführung der zweiten Quantelung (Bosestatistik ohne Wechselwirkung): P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 1927. 2. Bosestatistik mit Wechselwirkung: P. Jordan u. O. Klein, ZS. f. Phys. **45**, 751, 1927; P. Jordan, ebenda S. 766. 3. Fermistatistik: P. Jordan, ebenda **44**, 473, 1927; P. Jordan u. E. Wigner, ebenda **47**, 631, 1928.

[3]) Mit $\hbar$ ist hier die durch 2π dividierte Plancksche Konstante bezeichnet; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Wir nehmen an, daß der Energieoperator H von der folgenden Form ist:

$$H = \sum_{k=1}^{n} H(x_k) + \sum_{k<l=1}^{n} G(x_k, x_l). \tag{7}$$

Die einfache Summe gibt hier die Energie der einzelnen Teilchen, die Doppelsumme — ihre Wechselwirkungsenergie. Im Falle Coulombscher Kräfte ist

$$G(x, x') = \frac{e^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}. \tag{8}$$

Die Schrödingergleichung für die transformierten Wellenfunktionen (4) bekommt man, indem man (5) in (6) einführt, das Resultat nach den Produkten

$$\psi(E_1; x_1) \dots \psi(E_n; x_n)$$

der Funktionen (3) entwickelt und die Koeffizienten der einzelnen Produkte gleich Null setzt. Es ergibt sich

$$\sum_{k=1}^{n} \sum_{W} (E_k |H| W)\, c(E_1 \dots E_{k-1} W E_{k+1} \dots E_n; t) +$$

$$+ \sum_{k<l=1}^{n} \sum_{WW'} (E_k E_l |G| WW')\, c(E_1 \dots E_{k-1} W E_{k+1} \dots E_{l-1} W' E_{l+1} \dots E_n; t) -$$

$$- i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c(E_1 \dots E_n; t) = 0, \tag{9}$$

wo die folgenden Bezeichnungen für die Matrixelemente eingeführt wurden:

$$(E|H|W) = \int \overline{\psi}(E; x)\, H(x)\, \psi(W; x)\, dx, \tag{10a}$$

$$(EE'|G|WW') = \iint \overline{\psi}(E; x)\, \overline{\psi}(E'; x')\, G(x, x')\, \psi(W; x)\, \psi(W'; x')\, dx\, dx'. \tag{10b}$$

Die Argumente

$$E_1, E_2, \dots E_k, \dots E_n$$

der Wellenfunktionen c in (9) seien entsprechend gleich den Eigenwerten

$$E^{(r_1)}, E^{(r_2)}, \dots E^{(r_k)}, \dots E^{(r_n)}.$$

Schreiben wir abkürzend

$$(r|H|s) \text{ statt } (E^{(r)}|H|E^{(s)}),$$

$$(rt|G|su) \text{ statt } (E^{(r)} E^{(t)}|G|E^{(s)} E^{(u)}),$$

$$c(r_1 r_2 \dots r_n; t) \text{ statt } c(E^{(r_1)} E^{(r_2)} \dots E^{(r_n)}; t),$$

so wird die Wellengleichung (9)

$$\sum_{r} \sum_{k=1}^{n} (r_k|H|r)\, c(r_1 \dots r_{k-1} r r_{k+1} \dots r_n; t) +$$

$$+ \sum_{rs} \sum_{k<l=1}^{n} (r_k r_l|G|rs)\, c(r_1 \dots r_{k-1} r r_{k+1} \dots r_{l-1} s r_{l+1} \dots r_n; t) -$$

$$- i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c(r_1 \dots r_n; t) = 0. \tag{9a}$$

Bisher haben wir die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion, also die Art der Statistik, nicht in Betracht gezogen. Nun ist aber die Wellenfunktion (sowohl ψ als auch c) entweder symmetrisch (Bosestatistik) oder antisymmetrisch (Fermistatistik). Im Falle der symmetrischen Wellenfunktion genügt zur Bestimmung des Wertes von $c(r_1 r_2 \dots r_n; t)$ die Festsetzung der Zahlen [1])

$$n_1, n_2, \dots n_r, \dots, \tag{11}$$

welche angeben, wie oft das betreffende Argument

$$1, 2, \dots r, \dots$$

oder

$$E^{(1)}, E^{(2)}, \dots E^{(r)}, \dots$$

in c auftritt. Wir können daher setzen

$$c(r_1 r_2 \dots r_n; t) = c^*(n_1 n_2 \dots; t). \tag{12}$$

Eine bestimmte Zahlenfolge (11) entspricht jetzt einem bestimmten Wertsystem $r_1, r_2, \dots r_n$ ohne Rücksicht auf die Reihenfolge der letzteren Größen. Wir haben z. B. (für $n = 3$)

$$c(4, 4, 5) = c(4, 5, 4) = c(5, 4, 4) = c^*(0, 0, 0, 2, 1, 0, 0, \dots).$$

In der Normierungsbedingung

$$\sum_{r_1 \dots r_n} |c(r_1 r_2 \dots r_n; t)|^2 = 1 \tag{13}$$

kann man die Summation zunächst über alle Permutationen der Zahlen eines festen Wertsystems $r_1 r_2 \dots r_n$ und dann über verschiedene Wertsysteme ausführen:

$$\sum_{(r_1 \dots r_n)} \sum_{\text{Perm.}} |c(r_1 \dots r_n; t)|^2 = 1.$$

Die Summe $\sum_{\text{Perm.}}$ enthält $\dfrac{n!}{n_1!\, n_2! \dots}$ gleiche Glieder; wir haben also

$$\sum_{(r_1 \dots r_n)} \frac{n!}{n_1!\, n_2! \dots} |c(r_1 \dots r_n; t)|^2 = 1$$

oder, wenn wir nach (12) die n_r als Variable einführen,

$$\sum_{n_1 n_2 \dots} \frac{n!}{n_1!\, n_2! \dots} |c^*(n_1 n_2 \dots; t)|^2 = 1. \tag{14}$$

[1]) In der unendlichen Zahlenfolge (11) sind höchstens n Zahlen von Null verschieden.

In der Normierungsbedingung (14) kann durch den Ansatz

$$c^*(n_1 n_2 \ldots; t) = \sqrt{\frac{n_1! n_2! \ldots}{n!}} f(n_1 n_2 \ldots; t) \tag{15}$$

die „Dichtefunktion" $\frac{n!}{n_1! n_2! \ldots}$ auf 1 reduziert werden. Für die neue Wellenfunktion f lautet dann die Normierungsbedingung

$$\sum_{n_1 n_2 \ldots} |f(n_1 n_2 \ldots; t)|^2 = 1. \tag{16}$$

Im Falle der Fermistatistik genügt die Angabe der Zahlen n_r zur eindeutigen Bestimmung von $c(r_1 r_2 \ldots; t)$ zunächst noch nicht, denn durch diese Angabe ist die Größe c nur bis auf das Vorzeichen bestimmt. Wir können aber auch für die Fermistatistik die Gleichungen (12) und (15) beibehalten, wenn wir die Zusatzbedingung einführen, daß dort die Argumente in $c(r_1 r_2 \ldots; t)$ eine „natürliche" Reihenfolge bilden sollen, also z. B.

$$r_1 < r_2 < r_3 \cdots < r_n.$$

Falls die Reihenfolge der Argumente aus der natürlichen durch eine gerade Permutation entsteht, gilt die Gleichung (12) unverändert; für eine ungerade Permutation muß das Vorzeichen geändert werden. Wir haben z. B.

$$c(1, 4, 5) = -c(4, 1, 5) = c^*(1, 0, 0, 1, 1, 0, 0, \ldots).$$

Von jetzt an betrachten wir die Bose- und die Fermistatistik gesondert.

A. Bosestatistik. In der Wellenfunktion $c(r_1 r_2 \ldots; t)$ können im Falle der Bosestatistik mehrere gleiche Argumente vorkommen, z. B.

$$c = c(u, u, u, v, v, w, \ldots).$$

In der ersten Summe des Ausdrucks (9a) können deshalb Funktionen auftreten, welche sich nur durch die Reihenfolge der Argumente unterscheiden, und zwar kommen dort n_u Glieder vor, in denen das Argument r an der Stelle von u steht, n_v Glieder mit r statt v, usw. Wenn wir gleiche Glieder zusammenfassen, bekommen wir für die erste Summe in (9a) den Ausdruck

$$\sum_r (u|H|r)\, n_u\, c(r, u, u, v, v, w, \ldots) + \\ + \sum_r (v|H|r)\, n_v\, c(u, u, u, r, v, w, \ldots) + \cdots$$

Führen wir hier nach (12) die n_k als Variable ein, so bekommen wir

$$\sum_r (u|H|r)\, n_u\, c^*(\ldots n_u - 1, \ldots n_r + 1, \ldots) + \\ + \sum_r (v|H|r)\, n_v\, c^*(\ldots n_v - 1, \ldots n_r + 1, \ldots) + \cdots$$

oder einfacher

$$\sum_p \sum_r (p\,|H|\,r)\, n_p\, c^*(\ldots n_p - 1, \ldots n_r + 1, \ldots), \qquad (17)$$

wo der Index p nunmehr *alle* Werte (und nicht nur die Werte $p = u, v, w, \ldots$) durchlaufen darf, da die überflüssigen Glieder wegen des Faktors n_p verschwinden. Für $r = p$ hat man dabei unter

$$c^*(\ldots n_p - 1, \ldots n_r + 1, \ldots)$$

einfach

$$c^*(\ldots, n_r, \ldots)$$

zu verstehen.

Analog kann man auch die zweite Summe des Ausdrucks (9a) umformen. Wir bekommen dafür, wenn wir die Anzahl der untereinander gleichen Glieder berücksichtigen:

$$\sum_{r,s} \{(u\,u\,|G|\,r\,s)\,\tfrac{1}{2}\,n_u\,(n_u - 1)\,c\,(r, s, u, v, v, w, \ldots) + (u\,v\,|G|\,r\,s)\,n_u\,n_v\,c\,(r, u, u, s, v, w, \ldots) + (v\,v\,|G|\,r\,s)\,\tfrac{1}{2}\,n_v\,(n_v - 1)\,c\,(u, u, u, r, s, w, \ldots) + \cdots\}$$

und wenn wir die Größen $c^*(n_1 n_2 \ldots)$ einführen:

$$\sum_{r,s} \{(u\,u\,|G|\,r\,s)\,\tfrac{1}{2}\,n_u\,(n_u - 1)\,c^*(\ldots n_u - 2, \ldots n_r + 1, \ldots n_s + 1, \ldots) + (u\,v\,|G|\,r\,s)\,n_u\,n_v\,c^*(\ldots n_u - 1, \ldots n_v - 1, \ldots n_r + 1, \ldots n_s + 1, \ldots) + (v\,v\,|G|\,r\,s)\,\tfrac{1}{2}\,n_v(n_v - 1)\,c^*(\ldots n_v - 2, \ldots n_r + 1, \ldots n_s + 1, \ldots) + \cdots\}$$

oder einfacher

$$\tfrac{1}{2}\sum_{p,q}\sum_{r,s}(p\,q\,|G|\,r\,s)\,n_p(n_q - \delta_{pq})\,c^*(\ldots n_p - 1, \ldots n_q - 1, \ldots n_r + 1, \ldots n_s + 1, \ldots) \qquad (18)$$

Hier können wiederum die Summationsindizes p und q alle Werte ohne Ausnahme (und nicht bloß $p, q = u, v, w, \ldots$) durchlaufen. Der Faktor $^1/_2$ muß bei *allen* Gliedern stehen, da z. B. sowohl die Kombination $p = u$, $q = v$ als auch $p = v$, $q = u$ in (18) vorkommt. Die Bedeutung des Gliedes in (18) für den Fall, daß zwei oder mehrere der Zahlen p, q, r, s zusammenfallen, bedarf wohl keiner besonderen Erläuterung.

Mit Hilfe von (17) und (18) läßt sich die Wellengleichung (9a) schreiben:

$$\sum_p \sum_r (p\,|H|\,r)\, n_p\, c^*(\ldots n_p - 1, \ldots n_r + 1, \ldots) + \tfrac{1}{2}\sum_{pq}\sum_{rs}(p\,q\,|G|\,r\,s)\,n_p(n_q - \delta_{pq})\,c^*(\ldots n_p - 1, \ldots n_q - 1, \ldots n_r + 1, \ldots n_s + 1, \ldots) - i\,\mathfrak{h}\,\frac{\partial}{\partial t}\,c^*(n_1 n_2 \ldots; t) = 0. \qquad (19)$$

Um weiter vorzugehen, ist es zweckmäßig, den Operator U_r einzuführen, welcher eine Funktion $f(n_1 n_2 \dots n_r \dots)$ in $f(n_1 n_2 \dots n_r + 1, \dots)$ verwandelt:

$$U_r f(n_1 n_2 \dots n_r \dots) = f(n_1 n_2 \dots n_r + 1 \dots). \tag{20}$$

Die Matrix von U_r und ihre adjungierte U_r^+ sind in bezug auf die Variable n_r von der Form

$$U_r = \left\{\begin{array}{cccc:c} 0 & 1 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \\ \hdashline & & & & \end{array}\right\}; \qquad U_r^+ = \left\{\begin{array}{cccc:c} 0 & 0 & 0 & 0 & \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \\ \hdashline & & & & \end{array}\right\}. \tag{21}$$

Folglich verwandelt der adjungierte Operator U_r^+ die Funktion $f(n_1 n_2 \dots n_r \dots)$ in $f(n_1 n_2 \dots n_r - 1 \dots)$, falls $n_r \neq 0$ ist und in 0 für $n_r = 0$. Also

$$\left.\begin{array}{ll} U_r^+ f(n_1 n_2 \dots n_r) = f(n_1 n_2 \dots n_r - 1 \dots) & (n_r \neq 0) \\ = 0 & (n_r = 0) \end{array}\right\} \tag{22}$$

Aus der Definition von U_r folgt

$$U_r^+ U_r = 1. \tag{23a}$$

Dagegen ist $U_r U_r^+ \neq 1$, sondern

$$U_r U_r^+ = \left\{\begin{array}{cccc:c} 0 & 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \\ \hdashline & & & & \end{array}\right\}. \tag{23b}$$

Der Operator U_r ist also nicht unitär.

Ferner ist für $p \neq r$ U_p und U_p^+ mit U_r und U_r^+ vertauschbar.

Mit Hilfe der Operatoren U_p kann man die in (19) auftretenden Funktionen c^* in der folgenden Form schreiben:

$$c^*(\dots n_p - 1, \dots n_r + 1, \dots) = U_p^+ U_r c^*(\dots n_p \dots n_r \dots),$$

$$c^*(\dots n_p - 1, \dots n_q - 1, \dots n_r + 1, \dots n_s + 1, \dots) = U_p^+ U_q^+ U_s U_r c^*(n_1 n_2 \dots n_p \dots n_q \dots n_r \dots n_s \dots).$$

Die Reihenfolge der Faktoren (U^+ links von U) folgt eindeutig aus der Definition von c^* für $p = r$ in Verbindung mit (23a) und (23b). Diese Ausdrücke gelten für beliebige (auch zusammenfallende) Werte von p, q, r, s. Führt man sie in (19) ein, so bekommt man

$$\sum_p \sum_q (p|H|r)\, n_p\, U_p^+ U_r c^*(n_1 n_2 \dots) + \tfrac{1}{2} \sum_{pq} \sum_{rs} (pq|G|rs)\, n_p (n_q - \delta_{pq})\, U_p^+ U_q^+ U_s U_r c^*(n_1 n_2 \dots) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c^*(n_1 n_2 \dots) = 0. \tag{19a}$$

Wir müssen hier noch $c^*(n_1 n_2 \ldots)$ nach (15) durch $f(n_1 n_2 \ldots)$ ausdrücken. Der Operator n für die Gesamtzahl der Teilchen, und folglich auch $n!$, kommutiert offenbar mit den Produkten $U_p^+ U_r$ und $U_p^+ U_q^+ U_r U_s$; ferner haben wir

$$\frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \ldots}} U_r \sqrt{n_1! n_2! \ldots} = \sqrt{n_r + 1}\, U_r = U_r \sqrt{n_r}, \tag{24a}$$

$$\frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \ldots}} U_r^+ \sqrt{n_1! n_2! \ldots} = \frac{1}{\sqrt{n_r}} U_r^+. \tag{24b}$$

Das mit $\sqrt{\frac{n!}{n_1! n_2! \ldots}}$ multiplizierte Glied $n_p U_p^+ U_r c^*(n_1 n_2 \ldots)$ der ersten Summe in (19a) ist also gleich

$$\sqrt{\frac{n!}{n_1! n_2! \ldots}}\, n_p U_p^+ U_r \sqrt{\frac{n_1! n_2! \ldots}{n!}}\, f(n_1 n_2 \ldots) = \sqrt{n_p}\, U_p^+ U_r \sqrt{n_r} f(n_1 n_2 \ldots).$$

Analog bekommen wir mit Hilfe von (24) und der Beziehung

$$(n_q - \delta_{pq})\, U_p^+ = U_p^+ n_q$$

für ein Glied der zweiten Summe in (19a) den Ausdruck

$$\sqrt{\frac{n!}{n_1! n_2! \ldots}}\, n_p (n_q - \delta_{pq})\, U_p^+ U_q U_s U_r \sqrt{\frac{n_1! n_2! \ldots}{n!}}\, f(n_1 n_2 \ldots) =$$
$$= \sqrt{n_p}\, U_p^+ \sqrt{n_q}\, U_q^+ U_s \sqrt{n_s}\, U_r \sqrt{n_r} f(n_1 n_2 \ldots).$$

Führt man diese Ausdrücke in (19a) ein, so bekommt man für $f(n_1 n_2 \ldots; t)$ die Wellengleichung

$$\boldsymbol{H} f(n_1 n_2 \ldots; t) - i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = 0, \tag{25}$$

wo $\boldsymbol{H}$ den transformierten Energieoperator

$$\boldsymbol{H} = \sum_{pr} (p|H|r) \sqrt{n_p}\, U_p^+ U_r \sqrt{n_r} + \tfrac{1}{2} \sum_{pqrs} (pq|G|rs) \sqrt{n_p}\, U_p^+ \sqrt{n_q}\, U_q^+ U_s \sqrt{n_s}\, U_r \sqrt{n_r} \tag{26}$$

bezeichnet. Die Operatoren U_r und n_r kommen hier nur in der Kombination

$$b_r = U_r \sqrt{n_r}, \quad b_r^+ = \sqrt{n_r}\, U_r^+ \tag{27}$$

vor. Führt man (27) in (26) ein, so bekommt man für $\boldsymbol{H}$ den Ausdruck

$$\boldsymbol{H} = \sum_{pr} b_p^+ (p|H|r)\, b_r + \tfrac{1}{2} \sum_{pqrs} b_p^+ b_q^+ (pq|G|rs)\, b_s b_r. \tag{28}$$

Wie aus der Definition (20) und (22) von U_r und U_r^+ hervorgeht, genügen die soeben eingeführten Operatoren b_r den Relationen

$$b_r^+ b_r = n_r; \quad b_r b_r^+ = n_r + 1 \tag{29}$$

und da außerdem, für $r \neq s$ b_r und b_r^+ mit b_s und b_s^+ vertauschbar sind, so hat man die bekannten Vertauschungsrelationen

$$b_r b_s^+ - b_s^+ b_r = \delta_{rs}, \tag{30a}$$

$$b_r b_s - b_s b_r = 0. \tag{30b}$$

Bildet man nun mit Hilfe der b_r die gequantelte Wellenfunktion

$$\psi(x) = \sum_r b_r \psi_r(x) \tag{31a}$$

mit ihrer adjungierten

$$\psi^+(x) = \sum_r b_r^+ \bar{\psi}_r(x), \tag{31b}$$

so läßt sich der Energieoperator H in der folgenden Form darstellen:

$$H = \int \psi^+(x) H(x) \psi(x) dx + \tfrac{1}{2} \iint \psi^+(x) \psi^+(x') G(x x') \psi(x') \psi(x) dx dx'. \tag{32}$$

Die Vertauschungsrelationen für die gequantelten Wellenfunktionen (ψ-Operatoren) folgen leicht aus (30a) und (30b) unter Berücksichtigung der Gleichung

$$\sum_r \bar{\psi}_r(x) \psi_r(x') = \delta(x - x').$$

Man bekommt

$$\psi(x') \psi^+(x) - \psi^+(x) \psi(x') = \delta(x - x'), \tag{33a}$$

$$\psi(x') \psi(x) - \psi(x) \psi(x') = 0. \tag{33b}$$

B. Fermistatistik. Wir kehren zur Wellengleichung (9a) zurück. Die Zahlen $r_1 r_2 r_3 \ldots$ denken wir uns in der natürlichen Reihenfolge geordnet

$$r_1 < r_2 < r_3 \cdots < r_n, \tag{34}$$

so daß wir nach (12) haben

$$c(r_1 r_2 \ldots r_n; t) = c^*(n_1 n_2 \ldots; t). \tag{35}$$

In der natürlichen Reihenfolge steht die Zahl r_k an der Stelle

$$k = n_1 + n_2 + \cdots + n_{r_k}. \tag{36}$$

Im k-ten Gliede der ersten Summe in (9a) wird r_k durch r ersetzt, so daß die Argumente in c dort in der Reihenfolge

$$r_1 r_2 \ldots r_{k-1} r r_{k+1} \ldots r_n \tag{*}$$

stehen, welche keine natürliche mehr ist: r steht hier an der Stelle k, während es an der Stelle

$$k' = n_1' + n_2' + \cdots + n_r'$$

stehen sollte. [Die gestrichenen Größen sind die neuen Werte der n_s, die den Argumenten (*) in c entsprechen.] Deshalb ist

$$c(r_1 \ldots r_{k-1}\, r\, r_{k+1} \ldots r_n; f) = (-1)^{k+k'} c^*(\ldots n_{r_k} - 1. \ldots n_r + 1, \ldots).$$

Es ist zweckmäßig, an dieser Stelle die Operatoren α_r und α_r^+ einzuführen durch die Festsetzung

$$\alpha_r f(n_1 \ldots n_r \ldots) = \begin{cases} f(n_1 \ldots n_r + 1 \ldots) & \text{für } n_r = 0, \\ 0 & \text{für } n_r = 1, \end{cases} \tag{37a}$$

$$\alpha_r^+ f(n_1 \ldots n_r \ldots) = \begin{cases} 0 & \text{für } n_r = 0, \\ f(n_1 \ldots n_r - 1 \ldots) & \text{für } n_r = 1. \end{cases} \tag{37b}$$

Aus dieser Definition folgt, daß für $r \neq s$ die Operatoren α_r und α_r^+ mit α_s und α_s^+ vertauschbar sind (da sie auf verschiedene Variable wirken), während für $r = s$ die Gleichungen

$$\alpha_r^+ \alpha_r = n_r, \quad \alpha_r \alpha_r^+ = 1 - n_r \tag{38}$$

gelten. Ferner beweist man leicht die Gleichung

$$\alpha_r (1 - 2n_r) = -(1 - 2n_r)\alpha_r. \tag{39}$$

Unter Benutzung der Operatoren α_r kann man schreiben

$$c^*(\ldots n_{r_k} - 1, \ldots n_r + 1, \ldots) = \alpha_{r_k}^+ \alpha_r c^*(n_1 n_2 \ldots).$$

Die Reihenfolge der Faktoren $\alpha_{r_k}^+$ und α_k ist hier eindeutig bestimmt, denn für $r = r_k$ und $n_{r_k} = 1$ muß der Faktor von c^* rechts sich auf 1 reduzieren. Wir haben

$$(-1)^k = (-1)^{n_1 + \cdots + n_{r_k}}$$

und da für $n = 0$ und $n = 1$ die Größe $(-1)^n$ mit $1 - 2n$ übereinstimmt, kann man dafür auch schreiben

$$(-1)^k = \prod_{p=1}^{r_k} (1 - 2n_p) = \nu_{r_k},$$

wo

$$\nu_s = \prod_{p=1}^{s} (1 - 2n_p) \tag{40}$$

die Wignersche Vorzeichenfunktion bezeichnet. Analog ist

$$(-1)^{k'} = \nu_r'.$$

wo ν'_r mit den Zahlen n'_r gebildet ist. Wir haben also

$$c(r_1 \dots r_{k-1} r r_{k+1} \dots; t) = \nu_{r_k} \nu'_r \alpha^+_{r_k} \alpha_r c^*(n_1 n_2 \dots)$$

und wegen

$$\nu'_r \alpha^+_{r_k} \alpha_r = \alpha^+_{r_k} \alpha_r \nu_r$$

kann man dafür schreiben

$$c(r_1 r \dots r_{k-1} r r_{k+1} \dots; t) = \nu_{r_k} \alpha^+_{r_k} \alpha_r \nu_r c^*(n_1 n_2 \dots).$$

Die erste Summe in (9a) ist also gleich

$$\sum_r \sum_{k=1}^{n} (r_k | H | r) \nu_{r_k} \alpha^+_{r_k} \alpha_r \nu_r c^*(n_1 n_2 \dots).$$

Bei der Summation über k durchläuft hier der Index r_k die Werte $r_k = r_1$, $r_2, \dots r_n$. Statt dessen kann man r_k *alle* Werte durchlaufen lassen, denn die überflüssigen Glieder verschwinden infolge der Eigenschaft des Operators α^+. Wir bekommen also für die betrachtete Summe den Ausdruck

$$\sum_p \sum_r (p | H | r) \nu_p \alpha^+_p \alpha_r \nu_r c^*(n_1 n_2 \dots). \tag{41}$$

Wir wollen jetzt die zweite Summe in (9a) umformen. Vor allem handelt es sich um die Bestimmung des Vorzeichens in der Gleichung

$$\begin{aligned} \pm c(r_1 \dots r_{k-1} r r_{k+1} \dots r_{l-1} s r_{l+1} \dots r_n; t) &= \\ = c^*(\dots n_{r_k} - 1, \dots n_{r_l} - 1, \dots n_r + 1, \dots n_s + 1, \dots) &= \\ = c^*(n'_1 n'_2 \dots). & \end{aligned}$$

Wir führen zunächst in c das Argument r, das an der k-ten Stelle steht, in die erste Stelle über; dadurch bekommt c den Faktor $-(-1)^k = -\nu_{r_k}$ und wir haben

$$\begin{aligned} c(r_1 \dots r_{k-1} r r_{k+1} \dots r_{l-1} s r_{l+1} \dots r_n; t) & \\ = -\nu_{r_k} c(r r_1 \dots r_{k-1} r_{k+1} \dots r_{l-1} s r_{l+1} \dots r_n; t). & \end{aligned}$$

Falls $r_l > r_k$ war, ist hier s an der Stelle

$$l = n_1 + n_2 \cdots + n_{r_l}$$

geblieben; für $r_l < r_k$ dagegen ist s um eine Stelle nach rechts gerückt und steht jetzt also an der Stelle $l+1$. Führen wir nun s in die zweite Stelle über, so bekommen wir

$$c(\dots r_{k-1} r r_{k+1} \dots r_{l-1} s r_{l+1} \dots) = \begin{cases} -\nu_{r_k} \nu_{r_l} c(r s r_1 r_2 \dots) & \text{für } r_l > r_k, \\ +\nu_{r_k} \nu_{r_l} c(r s r_1 r_2 \dots) & \text{für } r_l < r_k. \end{cases}$$

Bezeichnen wir nun andererseits die natürlichen Stellen von r und s mit k' und l':

$$k' = n'_1 + n'_2 + \cdots + n'_r,$$
$$l' = n'_1 + n'_2 + \cdots + n'_s,$$

so bekommen wir durch eine ganz analoge Überlegung

$$c(\overbrace{r_1 \dots r \dots s \dots}^{\text{natürl. Reihenfolge}}) = c^*(n_1' n_2' \dots) = \begin{cases} - \nu_r' \nu_s' c(r\, s\, r_1 \dots) & \text{für } s > r. \\ + \nu_r' \nu_s' c(r\, s\, r_1 \dots) & \text{für } s < r. \end{cases}$$

Zusammen mit der vorhergehenden Gleichung ergibt das

$$c(\dots r_{k-1} r r_{k+1} \dots r_{l-1} s r_{l+1} \dots) = \begin{cases} + \nu_{r_k} \nu_{r_l} \nu_r' \nu_s' c^*(n_1' n_2' \dots) & \text{im Fall I,} \\ - \nu_{r_k} \nu_{r_l} \nu_r' \nu_s' c^*(n_1' n_2' \dots) & \text{im Fall II,} \end{cases}$$

wo die Fälle I und II durch die Ungleichungen

$$\text{oder} \quad \left.\begin{aligned} r_l > r_k \text{ und } s > r \\ r_l < r_k \text{ und } s < r \end{aligned}\right\} \text{ Fall I,}$$

$$\text{oder} \quad \left.\begin{aligned} r_l > r_k \text{ und } s < r \\ r_l < r_k \text{ und } s > r \end{aligned}\right\} \text{ Fall II}$$

charakterisiert sind.

Das Ersetzen der Argumente $n_1 n_2 \dots$ durch $n_1' n_2' \dots$ in c^* wird durch den Operator $\alpha_{r_k}^+ \alpha_{r_l}^+ \alpha_s \alpha_r$ bewirkt:

$$c^*(n_1' n_2' \dots) = \alpha_{r_k}^+ \alpha_{r_l}^+ \alpha_s \alpha_r c^*(n_1 n_2 \dots).$$

Daß hier die Ordnung der Faktoren α^+ und α (soweit sie von Bedeutung ist) richtig gewählt ist, überzeugt man sich durch Betrachtung der Spezialfälle $r = r_k$, $s = r_l$ und $r = r_l$, $s = r_k$. Wenn wir noch die Gleichung

$$\nu_r' \nu_s' \alpha_{r_k}^+ \alpha_{r_l}^+ \alpha_s \alpha_r = \alpha_{r_k}^+ \alpha_{r_l}^+ \alpha_s \alpha_r \nu_r \nu_s$$

berücksichtigen, haben wir also

$$c(\dots r_{k-1} r r_{k+1} \dots r_{l-1} s r_{l+1} \dots) = \begin{cases} + \nu_{r_k} \nu_{r_l} \alpha_{r_k}^+ \alpha_{r_l}^+ \alpha_s \alpha_r \nu_s \nu_r c^*(n_1 n_2 \dots) & \text{im Fall I,} \\ - \nu_{r_k} \nu_{r_l} \alpha_{r_k}^+ \alpha_{r_l}^+ \alpha_s \alpha_r \nu_s \nu_r c^*(n_1 n_2 \dots) & \text{im Fall II.} \end{cases}$$

Nun folgt aus (39) und aus der Definition (40) von ν_s

$$\left.\begin{aligned} \alpha_r \nu_s &= \nu_s \alpha_r \quad \text{für } r > s, \\ \alpha_r \nu_s &= - \nu_s \alpha_r \quad \text{für } r \leqslant s. \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Daher haben wir im Fall I entweder gleichzeitig

$$\alpha_r \nu_s = \nu_s \alpha_r \text{ und } \alpha_{r_k}^+ \nu_{r_l} = \nu_{r_l} \alpha_{r_k}^+ \quad (\text{für } r > s \text{ und } r_k > r_l)$$

oder gleichzeitig

$$\alpha_r \nu_s = - \nu_s \alpha_r \text{ und } \alpha_{r_k}^+ \nu_{r_l} = - \nu_{r_l} \alpha_{r_k}^+ \quad (\text{für } r < s \text{ und } r_k < r_l).$$

Im Falle I ist also der auf $c^*(n_1 n_2 \dots)$ wirkende Operator gleich

$$+ \nu_{r_k} \alpha_{r_k}^+ \nu_{r_l} \alpha_{r_l}^+ \alpha_s \nu_s \alpha_r \nu_r.$$

Aber dasselbe Vorzeichen hat dieser Operator auch im Falle II, denn wir haben dann entweder

$$\alpha_r \nu_s = \nu_s \alpha_r \quad \text{und} \quad \alpha^+_{r_k} \nu_{r_l} = -\nu_{r_l} \alpha^+_{r_k} \quad (\text{für } r > s \text{ und } r_k < r_l)$$

oder

$$\alpha_r \nu_s = -\nu_s \alpha_r \text{ und } \alpha^+_{r_k} \nu_{r_l} = \nu_{r_l} \alpha^+_{r_k} \qquad (\text{für } r < s \text{ und } r_k > r_l).$$

Wir haben also immer

$$c(\ldots r_{k-1}\, r\, r_{k+1} \ldots r_{l-1}\, s\, r_{l+1} \ldots) = \nu_{r_k} \alpha^+_{r_k} \nu_{r_l} \alpha^+_{r_l} \alpha_s \nu_s \alpha_r \nu_r c^*(n_1 n_2 \ldots).$$

Diesen Ausdruck müssen wir jetzt in die zweite Summe in (9a) einführen. Diese Summe wird gleich

$$\sum_{r\,s} \sum_{k<l=1}^{n} (r_k r_l |G| r\, s)\, \nu_{r_k} \alpha^+_{r_k} \nu_{r_l} \alpha^+_{r_l} \alpha_s \nu_s \alpha_r \nu_r c^*(n_1 n_2 \ldots).$$

Läßt man hier die Beschränkung $k < l$ fallen, so verdoppelt sich die Summe und wir müssen den Faktor $^1/_2$ hinzufügen. Wir bekommen dann

$$\tfrac{1}{2} \sum_{p\,q} \sum_{r\,s} (p\,q\,|G|\,r\,s)\, \nu_p \alpha^+_p \nu_q \alpha^+_q \alpha_s \nu_s \alpha_r \nu_r c^*(n_1 n_2 \ldots). \tag{43}$$

Hier durchlaufen p und q zunächst nur die Werte $r_1, r_2, \ldots r_n$ (wobei $p \neq q$ ist). Man kann sie aber alle Werte ohne Ausnahme durchlaufen lassen, wenn man beachtet, daß die überflüssigen Glieder verschwinden.

Das Einsetzen von (35), (41) und (43) in (9a) ergibt die Wellengleichung für die Wellenfunktion $c^*(n_1 n_2 \ldots; t)$. Diese Wellenfunktion unterscheidet sich aber im Falle der Fermistatistik von der Wellenfunktion $f(n_1 n_2 \ldots)$, Gleichung (15) nur um einen Faktor (nämlich $\sqrt{n!}$), welcher mit den einzelnen Gliedern des Energieoperators vertauschbar ist. Deshalb hat die Wellengleichung für $f(n_1 n_2 \ldots)$ dieselbe Form wie für $c^*(n_1 n_2 \ldots)$, nämlich

$$\mathcal{H} f(n_1 n_2 \ldots; t) - i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = 0,$$

wo der Energieoperator $\mathcal{H}$ nach (41) und (43) die folgende Form hat:

$$\mathcal{H} = \sum_{p\,r} (p\,|H|\,r)\, \nu_p \alpha^+_p \alpha_r \nu_r + \tfrac{1}{2} \sum_{p\,q\,r\,s} (p\,q\,|G|\,r\,s)\, \nu_p \alpha^+_p \nu_q \alpha^+_q \alpha_s \nu_s \alpha_r \nu_r. \tag{44}$$

Im Energieoperator $\mathcal{H}$ treten die Operatoren α_r und ν_r nur in der Kombination

$$a_r = \alpha_r \nu_r; \quad a^+_r = \nu_r \alpha^+_r \tag{45}$$

auf, und zwar ist

$$\mathcal{H} = \sum_{p\,r} a^+_p\, (p\,|H|\,r)\, a_r + \tfrac{1}{2} \sum_{p\,q\,r\,s} a^+_p a^+_q\, (p\,q\,|G|\,r\,s)\, a_s a_r. \tag{44a}$$

Wie man mit Hilfe von (38) und (42) leicht beweist, genügen die „gequantelten Amplituden" a_r den Gleichungen

$$a_r^+ a_r = n_r, \quad a_r a_r^+ = 1 - n_r \tag{46}$$

und den Vertauschungsrelationen

$$a_r a_s^+ + a_s^+ a_r = \delta_{rs}, \tag{47a}$$

$$a_r a_s + a_s a_r = 0. \tag{47b}$$

Bildet man mit Hilfe der „Amplituden" a_r die gequantelten Wellenfunktionen

$$\psi(x) = \sum_r a_r \psi_r(x), \tag{48a}$$

$$\psi^+(x) = \sum_r a_r^+ \bar{\psi}_r(x), \tag{48b}$$

welche den Vertauschungsrelationen

$$\psi(x')\psi^+(x) + \psi^+(x)\psi(x') = \delta(x - x'), \tag{49a}$$

$$\psi(x')\psi(x) + \psi(x)\psi(x') = 0 \tag{49b}$$

genügen, so kann man den Energieoperator, ebenso wie im Falle der Bosestatistik, in der Form

$$H = \int \psi^+(x) H(x) \psi(x) dx + \tfrac{1}{2} \iint \psi^+(x)\psi^+(x') G(x,x') \psi(x')\psi(x) dx dx' \tag{50}$$

schreiben.

Der Übergang von den gequantelten Amplituden a_r (oder b_r im Falle der Bosestatistik) zu den gequantelten Wellenfunktionen $\psi(x)$ stellt eine unitäre kanonische Transformation der Variablen des einen Teilchens dar [Übergang von den $E^{(r)}$ Formel (2) zu den x]. Die a_r (oder die b_r) können ebensogut wie $\psi(x)$ als gequantelte Wellenfunktionen angesehen werden, und die mit Hilfe der a_r (oder b_r) geschriebenen Formeln (wie z. B. die Vertauschungsrelationen oder der Ausdruck für den Energieoperator) sind mit denjenigen, welche mit den $\psi(x)$ geschrieben sind, inhaltlich gleichbedeutend.

Es sei noch bemerkt, daß auch alle anderen im Konfigurationsraum darstellbaren Operatoren nach dem Muster des Energieoperators transformiert und mit Hilfe der gequantelten Wellenfunktionen dargestellt werden können. Ebenso wie beim Energieoperator ergibt sich die Ordnung der nicht vertauschbaren Faktoren in ganz eindeutiger Weise.

Zweiter Teil.

Darstellung der ψ-Operatoren im Konfigurationsraum. In den Formeln der zweiten Quantelung tritt die Gesamtzahl n der Teilchen nicht mehr

explizite auf; die Formeln gelten für ein beliebiges oder auch für ein unbestimmtes n. Der Zahl n läßt sich der Operator

$$\mathfrak{n} = \int \psi^+(x)\,\psi(x)\,dx \tag{1}$$

zuordnen, der die Eigenwerte $n = 0, 1, 2, \ldots$ hat.

Alle Operatoren können in bezug auf ihr Verhalten gegenüber dem Operator $\mathfrak{n}$ in zwei Klassen eingeteilt werden: zur ersten Klasse gehören die mit $\mathfrak{n}$ vertauschbaren, zur zweiten die nicht vertauschbaren Operatoren. Eine unabhängige Definition der Operatoren der ersten Klasse ist in der gleichzeitig erscheinenden Arbeit von P. Jordan gegeben. Es wird dort gezeigt, daß alle solche Operatoren nach der Koordinatenraummethode konstruiert werden können in einer Form, welche für beide Statistiken ganz dieselbe ist; sogar für die mathematisch möglichen, physikalisch nicht in Betracht kommenden Lösungen des Mehrkörperproblems gelten genau dieselben Formeln. Daraus folgt dann, daß für alle diese Operatoren auch Vertauschungsregeln gelten, welche unabhängig von der Statistik sind.

Wir wollen uns hier mit der Darstellung der allgemeinen mit $\mathfrak{n}$ nicht vertauschbaren Operatoren im Konfigurationsraum befassen; vor allem handelt es sich um die Darstellung des Operators $\psi(x)$. Natürlich können die Resultate auch auf die mit $\mathfrak{n}$ vertauschbaren Operatoren angewandt werden, da sich diese durch $\psi(x)$ und $\psi^+(x)$ ausdrücken lassen.

Um beide Arten der Statistik einheitlich zu erfassen, schreiben wir die Vertauschungsrelationen für die gequantelte Wellenfunktion in der Form

$$\psi(x')\,\psi^+(x) - \varepsilon\,\psi^+(x)\,\psi(x') = \delta(x - x'), \tag{2a}$$

$$\psi(x')\,\psi(x) - \varepsilon\,\psi(x)\,\psi(x') = 0, \tag{2b}$$

wo für die Bosestatistik $\varepsilon = +1$ und für die Fermistatistik $\varepsilon = -1$ zu setzen ist. Aus der Definition (1) des Operators $\mathfrak{n}$ und aus den Vertauschungsrelationen (2) folgt für beide Arten der Statistik

$$\mathfrak{n}\,\psi - \psi(\mathfrak{n} - 1) = 0. \tag{3}$$

Wir wählen für $\psi(x)$ eine Darstellung, in welcher $\mathfrak{n}$ Diagonalform hat. Bezeichnen wir die Matrixelemente von $\psi(x)$ in dieser Darstellung mit $(n\,|\psi|\,n')$, so folgt aus (3) die „Auswahlregel"

$$(n - n' + 1)\,(n\,|\psi|\,n') = 0, \tag{3a}$$

welche besagt, daß nur Matrixelemente von der Form $(n\,|\psi|\,n+1)$ von Null verschieden sind. Die Matrix $\psi(x)$ ist also von der Form

$$\psi(x) = \begin{Vmatrix} 0 & (0\,|\psi|\,1) & 0 & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & (1\,|\psi|\,2) & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & (2\,|\psi|\,3) & \vdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{Vmatrix}. \tag{4}$$

Ein einzelnes Matrixelement $(n-1\,|\,\psi\,|\,n)$ in (4) kann aufgefaßt werden als ein Operator, welcher auf eine Funktion von n Variablen[1]) $x_1 x_2 \dots x_n$ wirkt und diese Funktion in eine solche von $n-1$ Variablen $x_1 x_2 \dots x_{n-1}$ und vom Parameter x überführt. Der Operator $\psi(x)$ wirkt also auf eine Folge von Funktionen

$$\left\{\begin{array}{l} \text{const} \\ \psi(x_1) \\ \psi(x_1 x_2) \\ \psi(x_1 x_2 x_3) \\ \dots\dots\dots\dots \end{array}\right\} \tag{5}$$

von 0, 1, 2, 3, ... Variablen und führt sie in eine analoge Folge über; und zwar können die Funktionen (5) als gewöhnliche Schrödingersche Wellenfunktionen im Konfigurationsraum aufgefaßt werden[2]). Wir wollen sagen, daß $\psi(x_1 x_2 \dots x_n)$ die Wellenfunktion im „n-ten Teilraum" ist. Wir wollen zeigen, daß durch den Ansatz

$$(n-1\,|\,\psi(x)\,|\,n)\,\psi(x_1 x_2 \dots x_n) = \sqrt{n}\,\psi(x x_1 x_2 \dots x_{n-1}) \tag{6}$$

die Vertauschungsrelationen (2) befriedigt werden, wenn man den zu $\psi(x)$ adjungierten Operator $\psi^+(x)$ richtig definiert. Nach (4) ist die Matrix für $\psi^+(x)$ von der Form

$$\psi^+(x) = \left\{\begin{array}{ccc:c} 0 & 0 & 0 & \vdots \\ (1\,|\,\psi^+\,|\,0) & 0 & 0 & \vdots \\ 0 & (2\,|\,\psi^+\,|\,1) & 0 & \vdots \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots & \vdots \end{array}\right\}, \tag{4a}$$

wo $(n\,|\,\psi^+(x)\,|\,n-1)$ der zu $(n-1\,|\,\psi(x)\,|\,n)$ adjungierte Operator ist, der eine Funktion von $n-1$ Variablen $x_1 x_2 \dots x_{n-1}$ in eine solche von n Variablen $x_1 x_2 \dots x_n$ und vom Parameter x überführt. Dabei ist zu beachten, daß der Operator $(n\,|\,\psi^+(x)\,|\,n-1)$ die Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion nicht ändern darf: er muß eine symmetrische Funktion in eine symmetrische und eine antisymmetrische in eine antisymmetrische überführen. Wir wollen den Operator $(n\,|\,\psi^+(x)\,|\,n-1)$ finden, indem wir seinen Kern bestimmen; wir können das tun, wenn wir den Kern von $(n-1\,|\,\psi(x)\,|\,n)$ bilden und dann zum adjungierten Kern übergehen.

Da die Wellenfunktion entweder symmetrisch oder antisymmetrisch ist, kann man statt (6) auch schreiben

$$(n-1\,|\,\psi(x)\,|\,n)\,\psi(x_1 x_2 \dots x_n) =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{n}}[\psi(x x_1 \dots x_{n-1}) + \varepsilon\,\psi(x_1 x x_2 \dots x_{n-1}) + \dots + \varepsilon^{n-1}\psi(x_1 x_2 \dots x_{n-1} x)]. \tag{6a}$$

[1]) Jede „Variable" x_r ist eigentlich die Gesamtheit der Variablen, etwa x_r, y_r, z_r, σ_r, welche das r-te Teilchen beschreiben.

[2]) Solche Funktionenfolgen sind zuerst von L. Landau u. R. Peierls (ZS. f. Phys. **62**, 188, 1930) betrachtet worden.

Der Kern des durch (6a) definierten Operators ist

$$(n-1;\, x_1 x_2 \dots x_{n-1} | \psi(x) | n;\, \xi_1 \xi_2 \dots \xi_n) =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{n}} [\delta(\xi_1 - x)\,\delta(\xi_2 - x_1) \dots \delta(\xi_n - x_{n-1}) + \cdots$$
$$+ \varepsilon^{k-1} \delta(\xi_1 - x_1) \dots \delta(\xi_{k-1} - x_{k-1})\,\delta(\xi_k - x)\,\delta(\xi_{k+1} - x_k) \dots \delta(\xi_n - x_{n-1}) + \cdots$$
$$+ \varepsilon^{n-1} \delta(\xi_1 - x_1) \dots \delta(\xi_{n-1} - x_{n-1})\,\delta(\xi_n - x)]. \quad (7)$$

Den Kern des adjungierten Operators $(n | \psi^+(x) | n-1)$ bekommt man, wenn man in (7) $\xi_1 \xi_2 \dots \xi_n$ durch $x_1 x_2 \dots x_n$ und $x_1 x_2 \dots x_{n-1}$ durch $\xi_1 \xi_2 \dots \xi_{n-1}$ ersetzt. Das Resultat der Anwendung des Operators $(n | \psi^+(x) | n-1)$ auf die Wellenfunktion $\psi(x_1 x_2 \dots x_{n-1})$ ist also gleich

$$(n | \psi^+(x) | n-1)\, \psi(x_1 x_2 \dots x_{n-1})$$
$$= \frac{1}{\sqrt{n}} [\delta(x_1 - x)\, \psi(x_2 x_3 \dots x_n) + \varepsilon\, \delta(x_2 - x)\, \psi(x_1 x_3 \dots x_n) + \cdots$$
$$+ \varepsilon^{k-1} \delta(x_k - x)\, \psi(x_1 \dots x_{k-1} x_{k+1} \dots x_n) + \cdots$$
$$+ \varepsilon^{n-1} \delta(x_n - x)\, \psi(x_1 \dots x_{n-1})]. \quad (8)$$

Der durch diese Gleichung definierte Operator $(n | \psi^+(x) | n-1)$ genügt der Forderung, daß er die Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion unverändert läßt; der Übergang von (6) zu (6a) wurde eben zu diesem Zweck ausgeführt.

Nachdem $\psi(x)$ und $\psi^+(x)$ definiert sind, können wir an den Beweis der Vertauschungsrelationen (2a) und (2b) herantreten. Wir müssen die Operatoren $\psi^+(x)\,\psi(x')$ und $\psi(x')\,\psi^+(x)$ bilden. Diese Operatoren sind mit n vertauschbar, haben also in bezug auf n Diagonalform. Wir haben

$$\psi^+(x)\,\psi(x') = \begin{Vmatrix} 0 & 0 & 0 & \vdots \\ 0 & A_1 & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & A_2 & \vdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \end{Vmatrix} \quad (9a)$$

und

$$\psi(x')\,\psi^+(x) = \begin{Vmatrix} B_0 & 0 & 0 & \vdots \\ 0 & B_1 & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & B_2 & \vdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \end{Vmatrix}, \quad (9b)$$

wo mit A_n und B_n die Operatoren

$$A_n = (n | \psi^+(x)\,\psi(x') | n) = (n | \psi^+(x) | n-1)\,(n-1 | \psi(x') | n) \quad (10a)$$

und

$$B_n = (n | \psi(x')\,\psi^+(x) | n) = (n | \psi(x') | n+1)\,(n+1 | \psi^+(x) | n) \quad (10b)$$

bezeichnet sind, welche im n-ten Teilraum wirken. Indem wir zuerst (6) und dann (8) anwenden, finden wir

$$\begin{aligned} A_n \psi(x_1 x_2 \cdots x_n) &= \delta(x_1 - x)\, \psi(x' x_2 \cdots x_n) + \cdots \\ &+ \varepsilon^{k-1} \delta(x_k - x)\, \psi(x' x_1 \cdots x_{k-1} x_{k+1} \cdots x_n) + \cdots \\ &+ \varepsilon^{n-1} \delta(x_n - x)\, \psi(x' x_1 \cdots x_{n-1}) \end{aligned} \tag{11}$$

oder, wenn wir die Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion berücksichtigen,

$$\begin{aligned} &(n \,|\, \psi^+(x)\, \psi(x') |\, n)\, \psi(x_1 \cdots x_n) = \\ &= \delta(x_1 - x)\, \psi(x' x_2 \cdots x_n) + \cdots + \delta(x_k - x)\, \psi(x_1 \cdots x_{k-1} x' x_{k+1} \cdots x_n) \\ &\qquad + \cdots + \delta(x_n - x)\, \psi(x_1 \cdots x_{n-1} x'). \end{aligned} \tag{11a}$$

Wendet man zuerst (8) und dann (6) an und ersetzt man n durch $n+1$, so findet man:

$$\begin{aligned} B_n \psi(x_1 \cdots x_n) &= (n \,|\, \psi(x')\, \psi^+(x) |\, n)\, \psi(x_1 \cdots x_n) = \\ &= \delta(x' - x)\, \psi(x_1 x_2 \cdots x_n) + \varepsilon \delta(x_1 - x)\, \psi(x' x_2 \cdots x_n) + \cdots \\ &+ \varepsilon^k \delta(x_k - x)\, \psi(x' x_1 \cdots x_{k-1} x_{k+1} \cdots x_n) + \cdots \\ &+ \varepsilon^n \delta(x_n - x)\, \psi(x' x_1 \cdots x_{n-1}). \end{aligned} \tag{12}$$

Der Vergleich von (11) und (12) zeigt, daß

$$B_n \psi(x_1 x_2 \ldots x_n) - \varepsilon A_n \psi(x_1 x_2 \ldots x_n) = \delta(x - x')\, \psi(x_1 x_2 \ldots x_n) \tag{13}$$

gilt. Nach (9a) und (9b) bedeutet das aber, daß die Vertauschungsrelation

$$\psi(x')\, \psi^+(x) - \varepsilon \psi^+(x)\, \psi(x') = \delta(x - x') \tag{2a}$$

besteht, wo rechts die Einheitsmatrix (in bezug auf n) hinzuzudenken ist.

Noch einfacher beweist man (2b). Nach (6) führt der Operator $\psi(x)$ die Funktionenfolge (5) in

$$\begin{Bmatrix} \psi(x) \\ \sqrt{2}\, \psi(x, x_1) \\ \sqrt{3}\, \psi(x, x_1, x_2) \\ \cdots\cdots\cdots \end{Bmatrix}$$

über, d. h.

$$\psi^-(x) \begin{Bmatrix} \text{const} \\ \psi(x_1) \\ \psi(x_1 x_2) \\ \psi(x_1 x_2 x_3) \\ \cdots\cdots\cdots \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \psi(x) \\ \sqrt{2}\, \psi(x x_1) \\ \sqrt{3}\, \psi(x x_1 x_2) \\ \cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots \end{Bmatrix}. \tag{14}$$

Wendet man auf (14) den Operator $\psi(x')$ an, so bekommt man

$$\psi(x')\,\psi(x)\begin{Bmatrix}\text{const}\\ \psi(x_1)\\ \psi(x_1\,x_2)\\ \psi(x_1\,x_2\,x_3)\\ \cdots\cdots\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}\sqrt{2\cdot 1}\,\psi(x\,x')\\ \sqrt{3\cdot 2}\,\psi(x\,x'\,x_1)\\ \sqrt{4\cdot 3}\,\psi(x\,x'\,x_1\,x_2)\\ \cdots\cdots\cdots\\ \cdots\cdots\cdots\end{Bmatrix}. \tag{15a}$$

Durch Vertauschung von x und x' bekommt man daraus

$$\psi(x)\,\psi(x')\begin{Bmatrix}\text{const}\\ \psi(x_1)\\ \psi(x_1\,x_2)\\ \psi(x_1\,x_2\,x_3)\\ \cdots\cdots\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}\sqrt{2\cdot 1}\,\psi(x'\,x)\\ \sqrt{3\cdot 2}\,\psi(x'\,x\,x_1)\\ \sqrt{4\cdot 3}\,\psi(x'\,x\,x_1\,x_2)\\ \cdots\cdots\cdots\\ \cdots\cdots\cdots\end{Bmatrix}. \tag{15b}$$

Nun sind aber die Ausdrücke (15a) und (15b) entweder gleich ($\varepsilon=+1$, symmetrische Funktionen) oder entgegengesetzt gleich ($\varepsilon=-1$, antisymmetrische Funktionen), womit (2b) bewiesen ist.

Mit Hilfe der gewonnenen Formeln können alle Operatoren der zweiten Quantelung nach der Koordinatenraummethode konstruiert werden. Diejenigen unter ihnen, die mit n nicht vertauschbar sind, wirken auf Folgen von Funktionen von der Art (5) und können nicht in einem Raum von bestimmter Dimensionszahl dargestellt werden. Für die mit n vertauschbaren Operatoren genügt es, das Diagonalelement der Matrix in bezug auf n zu betrachten, welches als Operator im n-ten Teilraum, d. h. im Konfigurationsraum für eine feste Anzahl n von Teilchen aufgefaßt werden kann. Der Energieoperator (50, Teil I) z. B. ist mit n vertauschbar, und seine Konstruktion im Konfigurationsraum führt auf den gewöhnlichen Schrödingerschen Energieoperator für n Teilchen zurück. Wir wollen hier noch einige Beispiele der mit n vertauschbaren Operatoren betrachten.

Der Operator $\psi^+(x)\,\psi(x)$ der Teilchendichte hat im n-ten Teilraum die Darstellung

$$\begin{aligned}&(n\,|\,\psi^+(x)\,\psi(x)\,|\,n)\,\psi(x_1\cdots x_n)\\ &=[\delta(x_1-x)+\delta(x_2-x)+\cdots+\delta(x_n-x)]\,\psi(x_1\cdots x_n).\end{aligned} \tag{16}$$

Diese Formel ist ein Spezialfall von (11), den man bekommt, wenn man in (11) $x'=x$ setzt und die für jede stetige Funktion $f(x)$ gültige Beziehung

$$\delta(x_k-x)\,f(x)=\delta(x_k-x)\,f(x_k)$$

benutzt.

Multiplizieren wir (16) mit dem Volumenelement dx und integrieren wir über ein Teilvolumen V, so können wir schließen, daß der Operator

$$n_V = \int_V \psi^*(x)\,\psi(x)\,dx \tag{17}$$

im n-ten Teilraum die folgende Darstellung hat:

$$(n\,|\,n_V\,|\,n)\;\psi(x_1 \ldots x_n) = n'_V(x_1 \ldots x_n)\cdot\psi(x_1 \ldots x_n). \tag{18}$$

Der Wert der Funktion $n'_V(x_1 \ldots x_n)$, mit welcher in (18) multipliziert wird, ist gleich der Anzahl derjenigen der Argumente $x_1 x_2 \ldots x_n$, die in das Teilvolumen V gehören. Der Operator $(n\,|\,n_V\,|\,n)$ hat also ganzzahlige Eigenwerte $n'_V = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots\ n$, wie es auch zu fordern ist.

Als weiteres Beispiel betrachten wir den Operator für das Coulombsche Potential

$$V(\mathfrak{r}) = e^2 \int \frac{\psi^*(x')\,\psi(x')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,dx'. \tag{19}$$

Um sein Matrixelement $(n\,|\,V(\mathfrak{r})\,|\,n)$ zu bilden, ersetzen wir in (16) x durch x', multiplizieren mit $\frac{e^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}$ und integrieren über x'. Wir bekommen

$$(n\,|\,V(\mathfrak{r})\,|\,n)\;\psi(x_1 \ldots x_n) = \sum_{k=1}^{n} \frac{e^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k|}\,\psi(x_1 \ldots x_n). \tag{20}$$

Der Operator $V(\mathfrak{r})$ bedeutet also im n-ten Teilraum „Multiplikation mit $\sum_{k=1}^{n} \frac{e^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k|}$".

Zeitabhängigkeit der ψ-Operatoren und die quantisierte Wellengleichung. Die zeitliche Änderung des Zustandes eines physikalischen Systems kommt bekanntlich entweder in der Zeitabhängigkeit der Wellenfunktionen oder aber in der der Operatoren zum Ausdruck. Diejenige Darstellung der Operatoren, welche den zeitabhängigen Wellenfunktionen entspricht, bezeichnen wir nach Dirac[1]) als die Schrödingersche und die den zeitabhängigen Matrizen entsprechende als die Heisenbergsche Darstellung.

Es sei ψ die Wellenfunktion des Systems und $S(t)$ der unitäre Operator, welcher den Anfangswert $\psi(\cdot, 0)$ der Wellenfunktion in ihren Wert $\psi(\cdot, t)$ zur Zeit t überführt. (Mit einem Punkt sind hier die Variablen des Systems angedeutet.) Wir haben

$$\psi(\cdot, t) = S(t)\,\psi(\cdot, 0). \tag{21}$$

Differentiert man diese Gleichung nach der Zeit und ersetzt man $\psi(\cdot, 0)$ durch

$$\psi(\cdot, 0) = S^+(t)\,\psi(\cdot, t), \tag{21a}$$

[1]) P. A. M. Dirac, The principles of Quantum Mechanics, § 38. Oxford 1930.

so bekommt man

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \dot{S}(t)\,\psi(\cdot, 0) = \dot{S}(t)\,S^+(t)\,\psi(\cdot, t). \tag{22}$$

Den wegen $S S^+ = 1$ hermitischen Operator $i\,\dot{S}\,S^+$ bezeichnen wir mit

$$i\,\dot{S}(t)\,S^+(t) = -i\,S(t)\,\dot{S}^+(t) = \frac{1}{\hbar} H. \tag{23}$$

H ist dann der Hamiltonoperator des Systems. Bezeichnen wir mit L einen Operator in der Schrödingerschen Darstellung, und mit $L'(t)$ denselben Operator in der Heisenbergschen Darstellung, so haben wir

$$L'(t) = S^+(t)\,L\,S(t). \tag{24}$$

Aus (24) und (21) ergibt sich

$$L'(t)\,\psi(\cdot, 0) = S^+(t)\,L\,\psi(\cdot, t). \tag{25}$$

Die zeitliche Ableitung dieses Ausdrucks ist gleich

$$\frac{dL'(t)}{dt}\,\psi(\cdot, 0) = \frac{d}{dt}[S^+(t)\,L\,\psi(\cdot, t)]. \tag{26}$$

Links steht der Operator $\frac{dL'}{dt}$ in der Heisenbergschen Darstellung. Bezeichnet man denselben Operator in der Schrödingerschen Darstellung mit $\frac{dL}{dt}$, so hat man, analog (24) und (25),

$$\frac{dL'}{dt} = S^+(t)\,\frac{dL}{dt}\,S(t) \tag{27}$$

und

$$\frac{dL'}{dt}\,\psi(\cdot, 0) = S^+(t)\,\frac{dL}{dt}\,\psi(\cdot, t). \tag{28}$$

Der Vergleich von (26) und (28) ergibt

$$\frac{dL}{dt}\,\psi(\cdot, t) = S(t)\,\frac{d}{dt}[S^+(t)\,L\,\psi(\cdot, t)] \tag{29}$$

oder, wenn man die Differentiationen ausführt,

$$\frac{dL}{dt}\,\psi(\cdot, t) = S(t)\,\dot{S}^+(t)\,L\,\psi(\cdot, t) + \frac{d}{dt}[L\,\psi(\cdot, t)]. \tag{30}$$

Beachtet man, daß nach (21) [bzw. (21a)] der Operator $S(t)$ [bzw. $S^+(t)$] die zeitliche Fortsetzung der Wellenfunktion um die Zeit t im positiven (bzw. im negativen) Sinne bewirkt, so kann man den Inhalt der Gleichung (29) folgendermaßen formulieren.

In der Schrödingerschen Darstellung bekommt man das Resultat der Anwendung des Operators $\frac{dL}{dt}$ auf die Wellenfunktionen $\psi(\cdot, t)$, wenn man folgende Operationen ausführt:

1. Anwendung des Operators L.
2. Zeitliche Fortsetzung in negativer Zeitrichtung um die Zeit t.
3. Differentieren nach der Zeit.
4. Zeitliche Fortsetzung in positiver Zeitrichtung um die Zeit t.

Diese Formulierung hat den Vorteil, daß darin der Hamiltonoperator nicht explizite gebraucht wird.

Diese Vorschrift kann man nun auf die Bestimmung des Operators $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ anwenden, welcher in der quantisierten Wellengleichung auftritt. Der Operator L ist in diesem Falle die quantisierte Wellenfunktion $\psi(x, t)$ und $\psi(\cdot, t)$ ist die Funktionenfolge (5). Wir beschränken uns auf den Fall, daß die Teilchenzahl sich in der Zeit nicht ändert, und schließen dadurch die Betrachtung der Photonen aus. Um anschaulichere Formeln zu erhalten, betrachten wir die quantisierte Schrödingergleichung

$$[H^0(x) + V(x)]\,\psi(x) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \tag{31}$$

wo $H^0(x)$ den gewöhnlichen Schrödingeroperator des Einkörperproblems bezeichnet:

$$H^0(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + U(x, y, z) \tag{32}$$

und $V(x) = V(\mathfrak{r})$ der durch (19) definierte Operator für das Coulombsche Potential ist.

In unserem Falle bewirkt der Operator $S(t)$ im Konfigurationsraum einfach die zeitliche Fortsetzung der einzelnen Wellenfunktionen $\psi(x_1 x_2 \ldots x_n; t)$ der Folge (5)

$$S(t)\begin{Bmatrix} \text{const} \\ \psi(x_1; 0) \\ \psi(x_1 x_2; 0) \\ \psi(x_1 x_2 x_3; 0) \\ \cdots\cdots\cdots \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \text{const} \\ \psi(x_1; t) \\ \psi(x_1 x_2; t) \\ \psi(x_1 x_2 x_3; t) \\ \cdots\cdots\cdots \end{Bmatrix}. \tag{33}$$

Der Operator $S(t)$ hat also die Diagonalform

$$S(t) = \begin{Bmatrix} S_0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & S_1 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & S_2 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & S_3 & \cdot \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdot \end{Bmatrix}, \tag{34}$$

wo $S_n = S_n(t)$ ein Operator ist, welcher die Wellenfunktion im n-ten Teilraum zeitlich fortsetzt:

$$S_n(t)\,\psi(x_1 x_2 \ldots x_n; 0) = \psi(x_1 x_2 \ldots x_n; t). \tag{35}$$

Wir haben ferner nach (23)

$$-i\hbar S_n(t)\,\dot{S}_n^+(t) = H(x_1 x_2 \ldots x_n), \tag{36}$$

wo $H(x_1 x_2 \ldots x_n)$ den Hamiltonoperator im n-ten Teilraum bezeichnet. Der Operator $-i\hbar S\dot{S}^+$ ist also ebenfalls Diagonaloperator mit (36) als Diagonalelemente.

Wir bilden nun den Operator $\dot{\psi}(x,t) = \dfrac{\partial \psi}{\partial t}$. Wir haben nach (29) oder (30)

$$\dot{\psi}(x,t)\begin{Bmatrix} \text{const} \\ \psi(x_1;t) \\ \psi(x_1 x_2;t) \\ \psi(x_1 x_2 x_3;t) \\ \ldots\ldots\ldots \end{Bmatrix} =$$

$$= S(t)\,\dot{S}^+(t)\begin{Bmatrix} \psi(x;t) \\ \sqrt{2}\,\psi(x x_1;t) \\ \sqrt{3}\,\psi(x x_1 x_2;t) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} \dot{\psi}(x;t) \\ \sqrt{2}\,\dot{\psi}(x x_1;t) \\ \sqrt{3}\,\dot{\psi}(x x_1 x_2;t) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{Bmatrix}, \tag{37}$$

und wenn wir (36) beachten

$$i\hbar\,\dot{\psi}(x,t)\begin{Bmatrix} \text{const} \\ \psi(x_1;t) \\ \psi(x_1 x_2;t) \\ \ldots\ldots\ldots \end{Bmatrix} =$$

$$= \begin{Bmatrix} 0 \\ -\sqrt{2}\,H(x_1)\,\psi(x x_1;t) \\ -\sqrt{3}\,H(x_1 x_2)\,\psi(x x_1 x_2;t) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{Bmatrix} + i\hbar\begin{Bmatrix} \dot{\psi}(x;t) \\ \sqrt{2}\,\dot{\psi}(x x_1;t) \\ \sqrt{3}\,\dot{\psi}(x x_1 x_2;t) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{Bmatrix}. \tag{38}$$

Für den Operator auf der linken Seite der quantisierten Wellengleichung (31) bekommen wir, wenn wir (20) berücksichtigen,

$$[H^0(x)\,\psi + V(x)\,\psi]\begin{Bmatrix} \text{const} \\ \psi(x_1;t) \\ \psi(x_1 x_2;t) \\ \ldots\ldots\ldots \end{Bmatrix} = [H^0(x) + V(x)]\begin{Bmatrix} \psi(x;t) \\ \sqrt{2}\,\psi(x x_1;t) \\ \sqrt{3}\,\psi(x x_1 x_2;t) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{Bmatrix} =$$

$$= \begin{Bmatrix} H^0(x)\,\psi(x;t) \\ \sqrt{2}\left[H^0(x) + \dfrac{e^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_1|}\right]\psi(x x_1;t) \\ \sqrt{3}\left[H_0(x) + \dfrac{e^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_1|} + \dfrac{e^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_2|}\right]\psi(x x_1 x_2;t) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{Bmatrix}. \tag{39}$$

Indem wir (38) und (39) gleichsetzen, bekommen wir (nachdem wir durch $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$ usw. dividieren) eine Kette von Gleichungen

$$H^0(x)\,\psi(x;t) = i\hbar\frac{\partial\psi(x;t)}{\partial t}, \tag{40$_1$}$$

$$\left[H^0(x) + \frac{e^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_1|} + H(x_1)\right]\psi(x\,x_1;t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x\,x_1;t), \tag{40$_2$}$$

$$\left[H^0(x) + \frac{e^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_1|} + \frac{e^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_2|} + H(x_1\,x_2)\right]\psi(x\,x_1\,x_2;t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x\,x_1\,x_2;t), \tag{40$_3$}$$

$$\left[H^0(x) + \sum_{k=1}^{n}\frac{e^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k|} + H(x_1\,x_2\ldots x_n)\right]\psi(x\,x_1\,x_2\ldots x_n;t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x\,x_1\,x_2\ldots x_n;t). \tag{40$_{n+1}$}$$

Aus (40) entnimmt man, daß

$$H(x) = H^0(x)$$

ist; Gleichung (40$_2$) liefert dann

$$H(x\,x_1) = H^0(x) + H^0(x_1) + \frac{e^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_1|} \text{ usw.}$$

Allgemein liefert die $(n+1)$-te Gleichung eine Rekurrenzbeziehung zwischen dem Schrödingeroperator für n und für $n+1$ Teilchen, nämlich

$$H(x\,x_1\,x_2\ldots x_n) = H^0(x) + \sum_{k=1}^{n}\frac{e^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k|} + H(x_1\,x_2\ldots x_n). \tag{41}$$

Drückt man jetzt $H(x_1\,x_2\ldots x_n)$ direkt durch H^0 aus, so bekommt man für den Hamiltonoperator des n-Körperproblems den gewöhnlichen Schrödingerschen Ausdruck

$$H(x_1\,x_2\ldots x_n) = \sum_{k=1}^{n}H^0(x_k) + \sum_{k>l=1}^{n}\frac{e^2}{|\mathfrak{r}_k-\mathfrak{r}_l|}. \tag{42}$$

Die quantisierte Wellengleichung (31) zerfällt also im Konfigurationsraum in eine Folge von gewöhnlichen Schrödingergleichungen

$$H(x_1\,x_2\ldots x_n)\,\psi(x_1\,x_2\ldots x_n;t) = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}. \tag{43}$$

An diesem Beispiel sieht man, daß das Rechnen mit gequantelten Wellenfunktionen in jedem Stadium einen unmittelbaren Übergang zum gewöhnlichen Konfigurationsraum gestattet.

Ableitung der Hartreeschen Gleichungen nach der Methode der zweiten Quantelung. Als einfache Anwendung der gewonnenen Resultate wollen wir die durch Berücksichtigung des Austausches ergänzten Hartreeschen Gleichungen[1]) ableiten.

Die Gleichungen für die Eigenfunktionen des Energieoperators (sowie die Hartreeschen Gleichungen) können bekanntlich aus dem Variationsprinzip

$$\delta W = 0 \tag{44}$$

abgeleitet werden, wo W die Energie des Atoms im betrachteten stationären Zustand bezeichnet. Es genügt deshalb, den Ausdruck für die Energie zu finden. Nun ist aber W gleich dem Diagonalelement

$$W = (W n \,|\, \mathcal{H} \,|\, W n) \tag{45}$$

der Matrix für den gequantelten Energieoperator $\mathcal{H}$ [Formel (50) des ersten Teiles]:

$$\mathcal{H} = \int \psi^+(x) H(x) \psi(x) \, dx + \frac{e^2}{2} \int\int \frac{\psi^+(x) \psi^+(x') \psi(x') \psi(x)}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} \, dx \, dx'. \tag{46}$$

Um W zu bestimmen, müssen wir die Matrixelemente der unter dem Integralzeichen stehenden Operatoren berechnen.

Wir haben

$$\big(W n \,|\, \psi^+(x) H(x) \psi(x) \,|\, W n\big) = H(x') \big(W n \,|\, \psi^+(x) \psi(x') \,|\, W n\big) \text{ für } x' = x. \tag{47}$$

Zur Berechnung des Matrixelementes des Operators im ersten Integral genügt es also, die Größe

$$\varrho(x\, x') = \big(W n \,|\, \psi^+(x) \psi(x') \,|\, W n\big) \tag{48}$$

zu bestimmen. Den Ausdruck für den Operator $\psi^+(x) \psi(x')$ im n-ten Teilraum haben wir bereits gefunden [Formel (11a)]; mit Hilfe der zum Eigenwert W gehörenden Eigenfunktion $\psi_W(x_1 x_2 \ldots x_n)$ des Energieoperators im n-ten Teilraum bekommen wir daraus, wenn wir die Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion berücksichtigen,

$$\varrho(x\, x') = n \int \ldots \int \bar{\psi}_W(x\, x_1 \ldots x_n) \, \psi_W(x'\, x_2 \ldots x_n) \, dx_2 \ldots dx_n. \tag{49}$$

Um die Hartreeschen Gleichungen abzuleiten, müssen wir in diesem exakten Ausdruck die Wellenfunktionen durch einen Näherungsausdruck in Determinantenform

$$\psi_W(x_1 x_2 \ldots x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \| \varphi_i(x_k) \| \quad (i, k = 1, 2, \ldots n) \tag{50}$$

[1]) V. Fock, ZS. f. Phys. **61**, 126, 1930.

ersetzen, wo die $\varphi_i(x)$ als orthogonal und normiert vorausgesetzt werden:

$$\int \overline{\varphi}_i(x)\,\varphi_k(x)\,dx = \delta_{ik}. \tag{51}$$

Wir bekommen dann

$$\varrho(x\,x') = \sum_{i=1}^{n} \overline{\varphi}_i(x)\,\varphi_i(x') \tag{49a}$$

und folglich, nach (47) und (48),

$$(Wn\,|\,\psi^+(x)\,H(x)\,\psi(x)\,|\,Wn) = \sum_{i=1}^{n} \overline{\varphi}_i(x)\,H(x)\,\varphi_i(x). \tag{52}$$

Wir berechnen jetzt das Matrixelement des Operators im Doppelintegral (46). Mit Hilfe von (14), (16) und (8) findet man leicht, daß dieser Operator im n-ten Teilraum die folgende Bedeutung hat:

$$(n\,|\,\psi^+(x)\,\psi^+(x')\,\psi(x')\,\psi(x)\,|\,n)\,\psi(x_1\,x_2\,\ldots\,x_n) = \sum_{\substack{k,\,l=1\\ k\neq l}}^{n} \delta(x_k - x)\,\delta(x_l - x')\cdot\psi(x_1\,x_2\,\ldots\,x_n). \tag{53}$$

Folglich ist sein Matrixelement gleich

$$(W\,n\,|\,\psi^+(x)\,\psi^+(x')\,\psi(x')\,\psi(x)\,|\,W\,n) = n(n-1)\int\ldots\int|\,\psi_W(x\,x'\,x_3\,\ldots\,x_n)|^2\,dx_3\ldots dx_n. \tag{54}$$

Nach dem Einsetzen des Determinantenausdrucks (50) für ψ_W bekommt man aus (54) die Näherungsformel [1])

$$(Wn\,|\,\psi^+(x)\,\psi^+(x')\,\psi(x')\,\psi(x)\,|\,Wn) = \varrho(x,x)\,\varrho(x',x') - |\varrho(x,x')|^2. \tag{55}$$

Führt man nun (52) und (55) in (46) ein, so bekommt man für das Matrixelement von H, d. h. für die Energie W, den Ausdruck

$$W = \int \sum_{i=1}^{n} \overline{\varphi}_i(x)\,H(x)\,\varphi_i(x)\,dx + \frac{e^2}{2}\int\int \frac{\varrho(x\,x)\,\varrho(x'\,x') - |\varrho(x\,x')|^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,dx\,dx'. \tag{56}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich nur dadurch von dem in unserer zitierten Arbeit angegebenen [2]), daß wir hier die Spinkoordinate in der Variablen x einbegriffen denken und folglich berechtigt sind, mit rein antisymmetrischen Wellenfunktionen zu operieren.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

[1]) Vgl. P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **27** (II), 240, 1930.
[2]) V. Fock, ZS. f. Phys. **61**, 126, 1930, Formel (93).

Zur Methode der zweiten Quantelung.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 10. März 1932.)

Der Zusammenhang zwischen den beiden verschiedenen Methoden zur Behandlung des Mehrkörperproblems mit äquivalenten Teilchen (Koordinatenraummethode und sogenannte zweite Quantelung) wird wesentlich anschaulicher, wenn man, statt lediglich die Äquivalenz der in beiden Fällen vorkommenden Eigenfunktionen zu beweisen, die beiderseits vorkommenden Matrizen direkt miteinander vergleicht.

§ 1. Für die Behandlung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems mit äquivalenten Teilchen sind bekanntlich zwei verschiedene Methoden ausgebildet worden; einerseits die „Koordinatenraummethode", andererseits die sogenannte „zweite Quantelung". Die Äquivalenz der beiden äußerlich sehr verschiedenen Methoden war bislang nur durch einigermaßen verwickelte und undurchsichtige Beweise sichergestellt[1]).

Man kann jedoch diese Äquivalenz, wie hier gezeigt werden soll, auch auf einem anderen Wege beweisen, wobei sich wesentlich engere Beziehungen zwischen den beiden Methoden erkennen lassen, als nach den bisherigen Überlegungen. Dieser neue Beweis unterscheidet sich von dem früheren dadurch, daß nicht die bei beiden Methoden auftretenden *Eigenfunktionen*, sondern die in beiden Fällen die physikalischen Größen darstellenden *Matrizen* selbst unmittelbar als identisch erkannt werden.

Wesentlich für die Methode der zweiten Quantelung ist das Auftreten von Matrizen N_r oder $N(\mathfrak{r})$, welche die *Anzahl* derjenigen Teilchen bedeuten, bei welchen etwa die Energie einen bestimmten Wert $W^{(r)}$ besitzt, oder bei welchen der Ort gerade gleich $\mathfrak{r}$ ist. Diese Matrizen können aber auch vom Standpunkt der Koordinatenraummethode definiert werden; d. h. sie können konstruiert werden als symmetrische Funktionen der Koordinaten und Impulse der n vorhandenen Teilchen. Sei nämlich $\mathfrak{r}_k$ die Matrix des Ortes des k-ten Teilchens, so wird die Anzahl der am Orte $\mathfrak{r}$ befindlichen Teilchen gleich

$$\overline{N}(\mathfrak{r}) = \sum_k \delta(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r} \cdot E),$$

wobei die Diracsche δ-Funktion gebraucht ist. Der Deutlichkeit halber ist zu dem c-Zahlvektor $\mathfrak{r}$ die *Einheitsmatrix* E als Faktor ausdrücklich hinzugeschrieben.

[1]) Vgl. jedoch die voranstehende Arbeit von V. Fock.

Jede symmetrische Funktion der $\mathfrak{r}_k$, welche die spezielle Form

$$F(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots, \mathfrak{r}_n) = \sum_k f(x_k, y_k, z_k)$$

besitzt, kann auf die Matrizen $\overline{N}(\mathfrak{r})$ zurückgeführt werden:

$$F = \iiint dx\,dy\,dz \cdot f(x, y, z) \cdot \overline{N}(\mathfrak{r}).$$

Die *Gesamtzahl der vorhandenen Teilchen* läßt sich ausdrücken als

$$\iiint dx\,dy\,dz \cdot \overline{N}(\mathfrak{r}) = n \cdot E.$$

Entsprechend wird für die diskreten Werte $W^{(r)}$ der Energie W_k des k-ten Teilchens:

$$\overline{N}_r = \sum_k \delta(W_k - W^{(r)} \cdot E),$$

wo jetzt das Zeichen δ nicht mehr die Diracsche δ-Funktion, sondern die Funktion

$$\delta(\nu) = \begin{cases} 0 \text{ für } \nu \neq 0 \\ 1 \text{ für } \nu = 0 \end{cases}$$

bedeutet. Anders ausgedrückt: Sei

$$W_k = \sum_r W^{(r)} E_k^{(r)},$$

wo $E_k^{(r)}$ die in W_k zum Eigenwert $W^{(r)}$ gehörige *Einzelmatrix* ist; dann ist

$$\overline{N}_r = \sum_k E_k^{(r)}.$$

Wieder ergibt sich für die Gesamtzahl der vorhandenen Teilchen:

$$\sum_r \overline{N}_r = \sum_{r\,k} E_k^{(r)} = n\,E.$$

§ 2. Die symmetrischen Funktionen der Koordinaten ξ und Impulse η von n Teilchen sind aufzubauen aus Funktionen der folgenden Formen:

$$\left.\begin{aligned} F^{\mathrm{I}} &= \frac{1}{1!} \sum_k f^{\mathrm{I}}(\xi_k; \eta_k), \\ F^{\mathrm{II}} &= \frac{1}{2!} \sum_{k \neq l} f^{\mathrm{II}}(\xi_k, \xi_l; \eta_k, \eta_l), \\ F^{\mathrm{III}} &= \frac{1}{3!} \sum_{\substack{k \neq l \\ l \neq m \\ m \neq k}} f^{\mathrm{III}}(\xi_k, \xi_l, \xi_m; \eta_k, \eta_l, \eta_m), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Wir können und wollen gleich jeden einzelnen Summanden f^{II}, f^{III} usw. als *symmetrisch* in den in ihm vertretenen Teilchen annehmen.

Es sei nun W_k (nicht mehr notwendig eine Energie, sondern) irgendeine Funktion von ξ_k, η_k allein, und zwar mit lauter diskreten, einfachen Eigenwerten $W^{(r)}$. Für das *Einkörperproblem* ($n = 1$, also auch $k = 1$) wählen wir eine Matrixdarstellung der physikalischen Größen, bei welcher W_1 eine *Diagonalmatrix* wird. Dann entspreche die Funktion $f^{\mathrm{I}}(\xi_1, \eta_1)$ einer Matrix

$$f^{\mathrm{I}}(\xi_1, \eta_1) = (f^{\mathrm{I}}_{rs}). \tag{2}$$

Wieder übergehend zum Mehrkörperproblem mit irgendeinem n, *definieren* wir ein System von Matrizen C^{I}_{rs} durch folgende Forderung: Für *jede* Funktion (2) sei

$$\sum_{rs} f^{\mathrm{I}}_{rs} C^{\mathrm{I}}_{sr} = \frac{1}{1!} \sum_k f^{\mathrm{I}}(\xi_k, \eta_k). \tag{3}$$

Dabei sieht man, wenn man sich an die in § 1 gegebene Definition der $\overline{N}_r$ erinnert, daß

$$C^{\mathrm{I}}_{rr} = \overline{N}_r \tag{4}$$

wird. [Man wähle speziell $f^{\mathrm{I}}(\xi_k, \eta_k) = E^{(r)}_k$, so daß in f^{I} nur das Matrixelement $f^{\mathrm{I}}_{rr} = 1$ von Null verschieden ist.] Ferner wird

$$C^{\mathrm{I}\,\dagger}_{sr} = C^{\mathrm{I}}_{rs}. \tag{5}$$

Entsprechend definieren wir Matrizen $C^{\mathrm{II}}_{ss'\,rr'}$, $C^{\mathrm{III}}_{ss's''\,rr'r''}$ usw. Es genügt, noch die Definition der $C^{\mathrm{II}}_{ss'\,rr'}$ ausführlich zu erläutern. Wir wählen für das *Zweikörperproblem* ($n = 2$, also $k = 1$ oder 2) eine Matrixdarstellung, bei welcher W_1 und W_2 (korrekter ausgedrückt: *alle symmetrischen Funktionen* von W_1 und W_2) Diagonalmatrizen werden. Dabei werde

$$f^{\mathrm{II}}(\xi_1, \xi_2; \eta_1, \eta_2) = f^{\mathrm{II}}(\xi_2, \xi_1; \eta_2, \eta_1) = (f^{\mathrm{II}}_{rr'\,ss'}) = (f^{\mathrm{II}}_{r's\,sr'}). \tag{6}$$

Dann fordern wir als Definition der $C^{\mathrm{II}}_{ss'\,rr'}$ die Übereinstimmung

$$\sum_{\substack{rr'\\ss'}} f^{\mathrm{II}}_{rr'\,ss'} C^{\mathrm{II}}_{ss'\,rr'} = \frac{1}{2!} \sum_{k \neq l} f^{\mathrm{II}}(\xi_k, \xi_l; \eta_k, \eta_l) \tag{7}$$

für *jede* Matrix (6), und dazu noch die Symmetriebeziehung

$$C^{\mathrm{II}}_{ss'\,rr'} = C^{\mathrm{II}}_{s'\,sr'r}. \tag{8}$$

Offenbar wird

$$(C^{\mathrm{II}}_{ss'\,rr'})^{\dagger} = C^{\mathrm{II}}_{rr'\,ss'}. \tag{9}$$

Selbstverständlich hängen die so definierten C^{I}, C^{II}, ... noch wesentlich vom Parameter n ab.

Fragen wir endlich nach denjenigen Matrizen $\overline{C}^{\mathrm{I}}$, $\overline{C}^{\mathrm{II}}$, ..., welche in bezug auf eine Größe $\overline{W}$ dieselbe Rolle spielen, wie die C^{I}, C^{II}, ... in bezug auf W (so daß also insbesondere $\overline{C}^{\mathrm{II}}_{rr}$ die Anzahl derjenigen Teilchen ist, für welche die Größe $\overline{W}$ den Wert $\overline{W}^{(r)}$ besitzt), so sehen wir unmittelbar aus (3) bzw. (7), (8), (9), daß diese $\overline{C}$ aus den C hervorgehen durch eine *lineare Transformation*; und zwar transformieren sich z. B. die C^{I}_{rs} beim Übergang von W zu $\overline{W}$ in die $\overline{C}^{\mathrm{I}}_{rs}$ in derselben Weise, wie die Elemente f_{rs} einer jeden Matrix $f^{\mathrm{I}}(\xi_1, \eta_1)$ beim Übergang von derjenigen Matrixdarstellung, die W_1 als Diagonalmatrix erscheinen läßt, zu derjenigen, in welcher $\overline{W}_1$ Diagonalmatrix wird. Entsprechend transformieren sich die C^{II} wie die Komponenten eines „Tensors vierten Ranges" im Hilbertraum des Einkörperproblems usw.

§ 3. Aus den in § 2 gegebenen Definitionen der $C^{\mathrm{I}}, C^{\mathrm{II}}, \ldots$ ergeben sich unmittelbar die für diese Matrizen geltenden *Vertauschungsregeln*. Es genüge Betrachtung der C^{I}. Aus zwei Funktionen F^{I} und G^{I} des einfachsten Typs in (1) kann man auf zwei Arten eine neue Funktion desselben Typs ableiten. Erstens durch *Addition*:

$$F^{\mathrm{I}} + G^{\mathrm{I}} = \sum_k (f^{\mathrm{I}}_k + g^{\mathrm{I}}_k) \tag{10}$$

[wir schreiben jetzt kurz f_k statt $f(\xi_k, \eta_k)$]: zweitens durch *Klammerbildung* (wir schreiben kurz $[X, Y]$ für $XY - YX$):

$$[F^{\mathrm{I}}, G^{\mathrm{I}}] = \sum_k [f^{\mathrm{I}}_k, g^{\mathrm{I}}_k]. \tag{11}$$

Da nun die Definitionsgleichung (3) der C^{I} für *jedes* F^{I} gelten soll, so ist zu fordern:

$$[F^{\mathrm{I}}, G^{\mathrm{I}}] = \sum_{\substack{\mu\nu\\ \varrho\sigma}} f^{\mathrm{I}}_{\mu\nu} g^{\mathrm{I}}_{\varrho\sigma} [C^{\mathrm{I}}_{\nu\mu}, C^{\mathrm{I}}_{\sigma\varrho}] \tag{12}$$

einerseits, und andererseits:

$$[F^{\mathrm{I}}, G^{\mathrm{I}}] = \sum_{rs} [f^{\mathrm{I}}, g^{\mathrm{I}}]_{rs} C^{\mathrm{I}}_{sr} = \sum_{\substack{rs\\ \tau}} (f^{\mathrm{I}}_{r\tau} g^{\mathrm{I}}_{\tau s} - g^{\mathrm{I}}_{r\tau} f^{\mathrm{I}}_{\tau s}) C^{\mathrm{I}}_{sr}. \tag{13}$$

Also bei zweckmäßiger Umformung in (13):

$$\sum_{\substack{\mu\nu\\ \varrho\sigma}} f^{\mathrm{I}}_{\mu\nu} g^{\mathrm{I}}_{\varrho\sigma} [C^{\mathrm{I}}_{\nu\mu}, C^{\mathrm{I}}_{\sigma\varrho}] = \sum_{\substack{\mu\nu\\ \varrho\sigma}} f^{\mathrm{I}}_{\mu\nu} g^{\mathrm{I}}_{\varrho\sigma} \{\delta_{\varrho\nu} C^{\mathrm{I}}_{\sigma\mu} - \delta_{\mu\sigma} C^{\mathrm{I}}_{\nu\varrho}\}. \tag{14}$$

Wegen der Willkür der Matrizen f^{I}, g^{I} ergibt das aber die Vertauschungsregel[1])

$$[C^{\mathrm{I}}_{\nu\mu}, C^{\mathrm{I}}_{\sigma\varrho}] = \delta_{\varrho\nu} C^{\mathrm{I}}_{\sigma\mu} - \delta_{\mu\sigma} C^{\mathrm{I}}_{\nu\varrho}. \tag{15}$$

[1]) Sie besagt, daß die $C^{\mathrm{I}}_{\nu\mu}$ eine (infinitesimale) Darstellung der Gruppe aller linearen Transformationen des Hilbertraumes bilden.

Entsprechend ergeben sich alle sonstigen aus den Größen C^{I}_{rs} zu bildenden Klammergrößen.

§ 4. Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich sowohl auf den Fall symmetrischer als auch auf den Fall antisymmetrischer Eigenfunktionen. (Sogar für die weiteren, mathematisch möglichen, aber physikalisch nicht in Betracht kommenden Lösungen des nach der Koordinatenraummethode formulierten Mehrkörperproblems gelten die vorangehenden Betrachtungen.) In *allen* Fällen gilt also *dieselbe Konstruktion der Matrizen* $C^{\mathrm{I}}, C^{\mathrm{II}}, \ldots$, und die *Vertauschungsregeln* dieser Matrizen $C^{\mathrm{I}}, C^{\mathrm{II}}, \ldots$ sind ebenfalls *unabhängig von der geltenden Statistik.* Von jetzt an sind jedoch die beiden verschiedenen Statistiken gesondert zu behandeln.

Unser Ziel ist die *explizite* Konstruktion der Matrizen C. Dazu verhilft im Einstein-Boseschen Falle ein irreduzibles System von Matrizen b_r, welches den Gleichungen

$$[b_r^\dagger, b_s] = -\delta_{rs}; \quad [b_r, b_s] = 0 \tag{16}$$

genügt; seine Konstruktion ist bekannt. Mit diesen b_r definieren wir:

$$\left.\begin{aligned} B^{\mathrm{I}}_{sr} &= b_r^\dagger b_s, \\ B^{\mathrm{II}}_{ss'rr'} &= b_r^\dagger b_{r'}^\dagger b_s b_{s'}, \\ B^{\mathrm{III}}_{ss's''rr'r''} &= b_r^\dagger b_{r'}^\dagger b_{r''}^\dagger b_s b_{s'} b_{s''}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Das Gesamtsystem aller dieser B ist *reduzibel*; denn alle B sind vertauschbar mit der „*Gesamtzahl der vorhandenen Teilchen*“

$$N = \sum_r N_r = \sum_r B^{\mathrm{I}}_{rr}. \tag{18}$$

Wir kommen nun (für den Einstein-Boseschen Fall) auf die in § 2, 3 gebrauchten Matrizen C^{I} des n-Körperproblems zurück, indem wir aus dem System aller B^{I} denjenigen *irreduziblen Bestandteil* herausnehmen, der zum Eigenwert n von N gehört. Jede Matrix C^{I}_{rs} ist der zu diesem irreduziblen Bestandteil gehörige Teil der entsprechenden Matrix B^{I}_{rs} usw. entsprechend für C^{II}, $C^{\mathrm{III}}, \ldots$

Zum Beweis dieser Behauptung ist im wesentlichen nur der Nachweis erforderlich[1]), daß die B auf Grund der Definitionen (17) und der vorausgesetzten Gleichungen (16) denselben *Vertauschungsregeln* genügen, wie wir sie in § 3 für die entsprechenden C gefunden haben. Das ist durch Nachrechnen zu bestätigen. Auch ergibt sich Übereinstimmung bei Be-

[1]) Der Rest des Beweises ergibt sich ohne besondere Rechnungen aus Resultaten der Darstellungstheorie der kontinuierlichen Gruppen.

trachtung der Transformationen von den C zu den $\overline{C}$. Während man nämlich die Transformation der B^1_{rs} als eine Transformation eines *Tensors zweiten Ranges* auffassen kann, ergibt sich für die b_r die zugehörige *Vektortransformation*; aus dieser ergeben sich dann nach (17) für die B dieselben Transformationsgesetze, wie für die C. Die Gleichungen (16) bleiben bei dieser Vektortransformation invariant.

Ganz entsprechend verläuft die Konstruktion für den Fall des Pauliverbots. An Stelle der b_r sind gewisse Matrizen a_r zu benutzen, für welche

$$\{a_r^+, a_s\} = \delta_{rs}; \quad \{a_r, a_s\} = 0 \tag{16'}$$

gilt, wenn wir $XY + YX = \{X, Y\}$ schreiben. Aus ihnen bilden wir

$$\left.\begin{aligned} A^1_{sr} &= a_r^+ a_s, \\ A^{II}_{ss'rr'} &= a_r^+ a_{r'}^+ a_{s'} a_s, \\ A^{III}_{ss's''rr'r''} &= a_r^+ a_{r'}^+ a_{r''}^+ a_{s''} a_{s'} a_s, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{17'}$$

Die irreduziblen Bestandteile des Systems aller A liefern die im Paulischen Falle gebrauchten Systeme C. Denn die nach (17') konstruierten Matrizen A besitzen, wie eine Nachrechnung ergibt, dieselben Vertauschungsregeln, wie die Matrizen C.

Nach diesen Feststellungen ist es möglich, alle Matrizen $C^{II}, C^{III}, \ldots$ durch die Matrizen C^I auszudrücken. Doch fallen die diesbezüglichen Gleichungen — im Gegensatz zu den Vertauschungsregeln der C — für die verschiedenen Statistiken *verschieden* aus. Z. B. ergibt sich

$$C^{II}_{ss'rr'} = \pm C^I_{s'r} C^I_{sr'} \mp \delta_{s'r'} C^I_{sr}, \quad \left(\delta_{r's'} = \begin{cases} 1 \text{ für } r' = s' \\ 0 \text{ für } r' \neq s' \end{cases}\right), \tag{19}$$

wobei die *oberen* Vorzeichen für den Boseschen, die *unteren* für den Paulischen Fall gelten.

Außerdem folgt für den Paulischen Fall aus (16') die Gleichung

$$N_r^2 = N_r, \tag{20}$$

welche eben ausdrückt, daß in jeder „Zelle" nicht mehr als ein Teilchen vorhanden sein kann. Sie kann auch aus (19) abgeleitet werden auf Grund der Bemerkung, daß im Paulischen Fall $C^{II}_{ss'rr'}$ verschwindet, sobald $r = r'$ oder $s = s'$ wird.

Untersuchungen über die Glimmentladung in reinem Quecksilberdampf[1]).

Von **Fritz Köppen** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1932.)

In der Glimmentladung reinen Quecksilberdampfes werden an den Materialien Al, Ni, Fe, Ag, W, Cu, Mo, (Hg) und C der normale Kathodenfall, die normale Stromdichte, die Dunkelraumdicken und an den Materialien Al, Ag, Fe und C der anomale Kathodenfall untersucht. Infolge der Kürzung der Arbeit konnten die gemessenen Druckabhängigkeiten der normalen Stromdichte (einschließlich Kathodenfall) und der Dunkelraumdicken leider keine Aufnahme finden, so daß nur die aus den Meßergebnissen errechneten Konstanten mitgeteilt werden. Der normale Kathodenfall erweist sich mit Ausnahme von Cu proportional der Austrittsarbeit des betreffenden Materials mit einer größten Abweichung von 6%. Der anomale Kathodenfall läßt sich von Spannungen von 700 bis 1000 Volt ab durch die Beziehung $j = C_2 \cdot V^{C_1}$ darstellen, wobei jedoch C_1 nur für Eisen in einem bestimmten Druckintervall einigermaßen konstant ist.

Ältere Arbeiten. Die ältesten Versuche über Gasentladungen in Quecksilberdampf stammen von Arthur Schuster[2]). Die Messung des Kathodengefälles wurde zum ersten Male von E. Warburg[3]) vorgenommen. Für Quecksilber als Kathodenmaterial wurde der mit Hilfe einer Platinsonde gemessene normale Kathodenfall im Druckintervall von 3,5 bis 14 mm Hg-Säule zu etwa 340 Volt bestimmt. Das Kathodengefälle änderte sich nur sehr wenig mit dem Druck. Für eine Platinkathode ergab sich in Quecksilberdampf ebenfalls ein normaler Kathodenfall von 340 Volt. Das durch einen dunklen Raum von der Kathode getrennte negative Glimmlicht zeigte das Linienspektrum des Quecksilberdampfes.

W. Heuse[4]) fand für Eisenkathoden in Quecksilberdampf einen normalen Kathodenfall von 389 Volt. Messungen von Güntherschulze[5]) ergaben an einer Eisenkathode in Quecksilberdampf im Mittel einen normalen Kathodenfall von 533 Volt.

Eigene Untersuchungen. Die Untersuchungen wurden an scheibenförmigen Kathoden von nicht zu geringer Wärmekapazität angestellt. Ihr endgültiger Aufbau ergab sich aus mehreren Vorversuchen und ist aus Fig. 1 und 2 zu ersehen.

---

[1]) Gekürzte Dissertation.
[2]) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **27**, 318, 1884.
[3]) E. Warburg, Wied. Ann. **40**, 13, 1890; **31**, 545, 1887.
[4]) W. Heuse, Ann. d. Phys. (4) **5**, 670, 1901.
[5]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **15**, 244, 1923.

Die Kathoden aller benutzten Materialien (außer Kohlenstoff) hatten einen Durchmesser von 65 mm; ihre Dicke betrug 6 mm. Der Durchmesser der Kohlenstoffelektrode betrug 54 mm. Um Entladungen am Rande der Kathode zu verhindern, war dieselbe dort mit einem Schutzring aus Nickel oder Eisen von derselben Höhe wie die Kathode versehen (Fig. 2). Dieser Schutzring war an der Seitenkante der Kathode mit fünf konisch zugespitzten Magnesiumoxydstiften von etwa 1 bis 2 mm Durchmesser befestigt und an einer Stelle auf 1 mm Abstand aufgeschnitten.

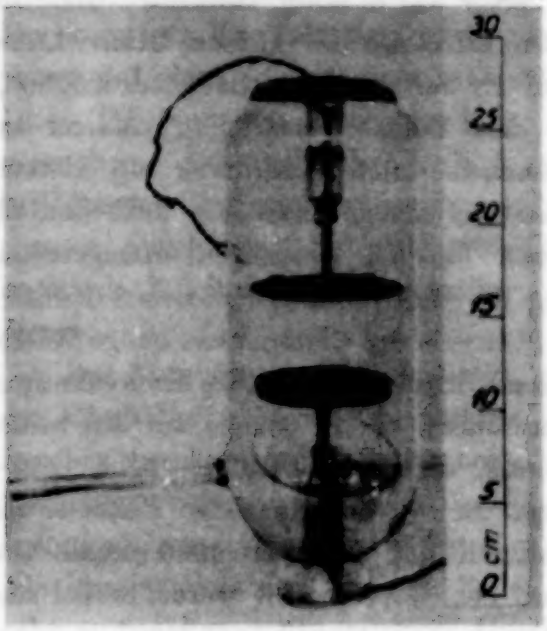


Fig. 1.

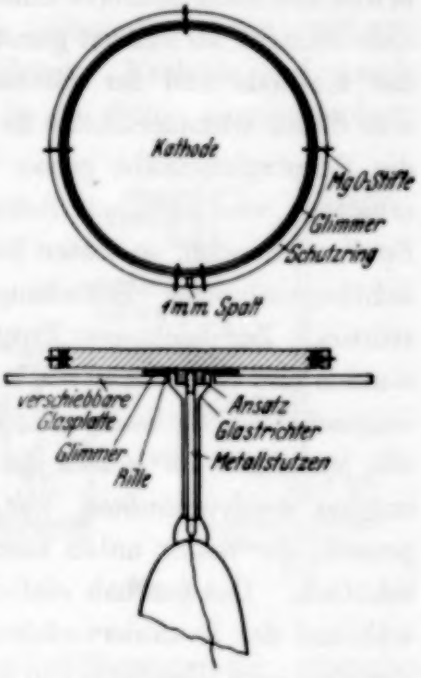


Fig. 2.

Der dadurch entstandene Spalt erwies sich bei der später beschriebenen Entgasung der Elektroden mit von Hochfrequenz durchflossenen Spulen als günstig. Um eine etwaige Berührung des Schutzringes mit der Kathode auszuschließen (was beim Glühen der Kathode während des Evakuierprozesses auftreten konnte), war zur Sicherheit zwischen Kathode und Schutzring ein 6 mm hoher Glimmerstreifen befestigt, der ebenfalls durch die Magnesiumoxydstifte getragen wurde. Auf der Rückseite der Kathoden war in der Mitte ein runder Ansatz vorhanden, in den ein Gewinde geschnitten war. Mit Hilfe dieses Gewindes konnte die Kathode auf einen Metallstutzen, der als Stromzuführung diente und mit dem Glasfuß des Röhrenkolbens verschmolzen war, aufgeschraubt werden. Zur Verhütung einer Glimmentladung von der Oberfläche des Metallstutzens aus befand

sich dieser vollkommen geschützt in einem Glasrohr, das an der Kathodenseite trichterförmig aufgeweitet war, um den Kathodenansatz abzuschirmen, und an der Stirnseite, die auf der Kathode lag, der Kathode parallel geschliffen war. Zur Abschirmung der Kathodenrückseite gegen eine unerwünschte Glimmentladung war eine verschiebbare Glasplatte von etwa 80 mm Durchmesser vorgesehen, die in der Mitte durchbohrt war und ziemlich genau über den trichterförmigen Glasschutz des Metallstutzens der Kathode passen mußte. Die Benutzung dieser Glasplatte als Schutz erwies sich nach mehreren mißlungenen Versuchen mit Metall- und Glimmeranordnungen als äußerst günstig. Ferner war es nötig, zwischen Rückseite der Kathode und der geschlossenen Stirnseite des kleinen Glastrichters eine dünne Glimmerscheibe zu legen. Es war nämlich nicht immer möglich, die Schutzglasscheibe genau über dem kleinen Glastrichter passend zu erhalten; war zwischen Schutzglasscheibe und Glastrichter ein kleiner Spalt vorhanden, so traten hier meist bei hohem anomalem Kathodenfall lichtbogenähnliche Entladungen auf, die die Messungen unangenehm störten. Zur leichteren Entgasung des freien Raumes zwischen Metallstutzen und Glasrohr waren in der Stirnseite des Glastrichters einige Rillen eingeschliffen. Da beim Pumpprozeß zur Erzielung eines guten Hochvakuums alle Metallteile im Innern der Röhre durch starkes Glühen auf das beste entgast werden mußten, war es nötig, die Schutzglasplatte beim Glühprozeß, der weiter unten beschrieben ist, vor der glühenden Kathode zu schützen. Das geschah einfach dadurch, daß die Röhre im Pumpkasten während des Evakuierverfahrens auf den Kopf gestellt wurde, wobei die verschiebbare Glasplatte von der Kathode abrutschte und auf dem Tellerrohr unten in der Röhre auflag. Fig. 1 zeigt die Röhre in dieser Stellung. Bei der Messung mußte die Glasplatte natürlich auf der Kathodenrückseite aufliegen, was durch Wiederaufrechtstellen der von der Pumpe abgeschmolzenen Röhre geschah.

Als Kathodenmaterialien wurden Ni, Fe, Al, C, Cu, Ag, W, Mo untersucht. Es war nur möglich, Kathoden aus Ni, Fe, Al und C in einem Stück zu erhalten. Die Kupferkathode mußte elektrolytisch hergestellt werden, und zwar indem eine Nickelelektrode (65 mm Durchmesser, 6 mm dick) in einem Kupferbad mit einer 0,2 bis 0,3 mm starken Kupferschicht versehen wurde. Die Silberelektrode mußte ebenfalls elektrolytisch hergestellt werden. Dazu wurde eine Eisenscheibe (65 mm Durchmesser, 6 mm dick) zunächst in einem Kupferbad leicht verkupfert und hierauf in einer Silberlösung mit einer Silberschicht von 0,1 bis 0,2 mm Dicke überzogen. Da nur Wolfram- und Molybdänscheiben von 2 mm Dicke zur Verfügung standen,

wurden diese auf Eisenscheiben (65 mm Durchmesser, 4 mm dick) mit Wolfram- bzw. Molybdännieten aufgenietet und die Nieten möglichst flach geschliffen. Die so erhaltenen Kathoden von 65 mm Durchmesser und 6 mm Dicke wurden dann mit den oben angegebenen Schutzmaßnahmen versehen. Die Anoden waren aus 1 bis 2 mm dicken Nickelscheiben hergestellt worden und hatten einen Durchmesser von 80 mm. Sie waren in ähnlicher Weise wie die Kathoden mit Hilfe eines Gewindes in einem Ansatz auf der Rückseite auf Glasfüße montiert. Besondere Schutzmaßnahmen wie bei den Kathoden brauchten hier natürlich nicht getroffen zu werden. Als Entladungsgefäße dienten zylindrische Glaskolben von 105 mm Durchmesser; ihr Volumen betrug etwa 2 Liter. Kathode und Anode waren auf einen Abstand von etwa 70 mm in die Röhre eingeschmolzen. Dieser Abstand ergab sich aus Vorversuchen. Unterhalb der Kathode in Höhe des Glasfußes war der Pumpstutzen angebracht, der gleichzeitig auch als Zuleitung für Quecksilber diente.

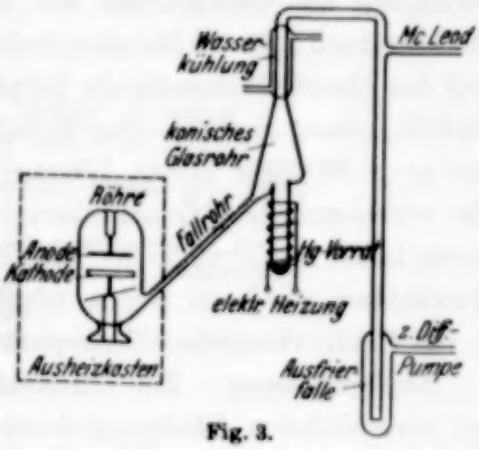


Fig. 3.

Zur Entgasung wurde die fertiggestellte Röhre in einem Ausheizkasten in oben beschriebener Stellung nach folgendem Schema mit der Hochvakuumpumpe verbunden (Fig. 3). Der Pumpstutzen war an einem Fallrohr angeschlossen, das mit einer Quecksilberdestillierapparatur verbunden war. Dieselbe bestand aus einem Glasrohr, dessen zugeschmolzenes Ende einen Vorrat gereinigten Quecksilbers enthielt. Das Quecksilber konnte mit Hilfe einer elektrischen Heizung verdampft werden. An den Wänden eines konisch geformten Glasrohres, das an das zugeschmolzene Glasrohr angeschlossen und an seinem oberen Ende wassergekühlt war, schlug sich das verdampfte Quecksilber nieder und gelangte in feinen Tropfen in eine geneigte Auffangrinne, aus der es direkt durch das Fallrohr in die Röhre abfloß. Hinter der Destillierapparatur waren noch ein Mac Leod-Manometer, eine Ausfrierfalle, die mit flüssiger Luft gekühlt werden konnte, und schließlich eine dreistufige Metalldiffusionspumpe, verbunden mit einer Vorvakuumölpumpe, vorhanden. Nachdem die Apparatur auf Hochvakuum gepumpt war, wurde das Versuchsrohr in dem Heizkasten unter ständigem Pumpen während ein bis zwei Stunden auf einer Temperatur von 410° C gehalten, worauf die Elektroden durch Hochfrequenz mehrmals ausgeglüht

und so weit entgast wurden, bis das Mac Leod beim Glühen einen Druck von etwa 10^{-4} mm Hg-Säule anzeigte. Nach dem Heiz- und Glühprozeß wurde die Ausfrierfalle mit flüssiger Luft gekühlt. Der Druck war dann von der Größenordnung 10^{-6} mm Hg-Säule. Sodann wurden nach der oben beschriebenen Weise etwa 0,5 ccm Quecksilber in die Röhre destilliert. Die Destillation verlief so langsam, daß sich das Vakuum durch die Erwärmung des Quecksilbers nur unwesentlich verschlechterte. Hierauf wurde das Versuchsrohr unter „Klebevakuum" abgezogen. Es wird bemerkt, daß in den Glasleitungen hinter dem Hochvakuumstutzen der Diffusionspumpe keine Glashähne vorhanden waren.

Das in der Hochvakuumdestillierapparatur befindliche Quecksilber war vor dem Einfüllen besonders gereinigt worden. Eine mechanische Reinigung des Quecksilbers war nicht nötig, jedoch wurde es von Fett und eventuell gelösten Metallen befreit. Die Fettbefreiung geschah dadurch, daß das Quecksilber in feinen Tröpfchen durch eine Fallröhre mit 30%iger NaOH-Lösung rieselte. Zur Metallbefreiung wurde eine gleiche Fallröhre mit etwa 20%iger HNO_3-Lösung benutzt. Nach dem Trocknen wurden die vorbehandelten Quecksilbermengen einer Vorvakuumdestillation bei einem Druck von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg-Säule unterworfen. Das so gereinigte Quecksilber wurde in reinen Glasflaschen aufbewahrt und nach Bedarf in die Hochvakuumdestillierapparatur eingefüllt.

Meßeinrichtung. Zur Untersuchung der Quecksilberdampfentladung bei verschiedenen Sättigungsdrucken wurde das Versuchsrohr in einen Thermostaten eingebaut, dessen Temperatur bei den Messungen bis zu maximal 160 bis 170° C einreguliert werden konnte. Der Thermostat gestattete eine Beobachtung der in der Röhre auftretenden Leuchterscheinungen. Nach Vorversuchen mit aquariumähnlichen Gefäßen mit Palminfüllung und elektrischer Heizung wurde zu den eigentlichen Messungen wegen der Gefahr des Springens der Glasgefäße bei höheren Temperaturen ein Eisenbehälter von 25 Liter Inhalt benutzt. In die eine Seite des Eisengefäßes war mit einem temperaturbeständigen Metallkitt ein Glasfenster eingekittet. Als Thermostatenflüssigkeit wurde klares Paraffinöl benutzt, das durch elektrische Heizung am Boden des Gefäßes auf die gewünschte Temperatur gebracht werden konnte und durch ein elektrisch angetriebenes Rührwerk in dauernde Bewegung versetzt wurde. Zur Wärmeisolierung war der Thermostat außen mit einer mehrfachen Schicht Wellpappe umkleidet. Die Temperatur des Ölbades wurde an einem Normalthermometer, das $^2/_{100}$ C abzulesen gestattete, gemessen. Die den gewählten Temperaturen entsprechenden Sättigungsdrucke des

Quecksilberdampfes wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.

Als Spannungsquelle diente bei den Versuchen ein mit gasgefüllten Glühkathodengleichrichtern der Firma Osram ausgestattetes Gleichrichteraggregat, das über einen Hochspannungstransformator für 4000 Volt mit dem 50periodigen Wechselstromnetz von 220 Volt verbunden war. Die Schaltung ergibt sich aus Fig. 4.

Als Meßmethode des Kathodenfalles wurde das von Güntherschulze[1]) vorgeschlagene Verfahren angewandt. Danach brauchen keine Sonden in die Entladung eingeführt zu werden, vielmehr werden die Elektroden selbst als Sonden benutzt. Falls keine anodische Glimmhaut auftritt

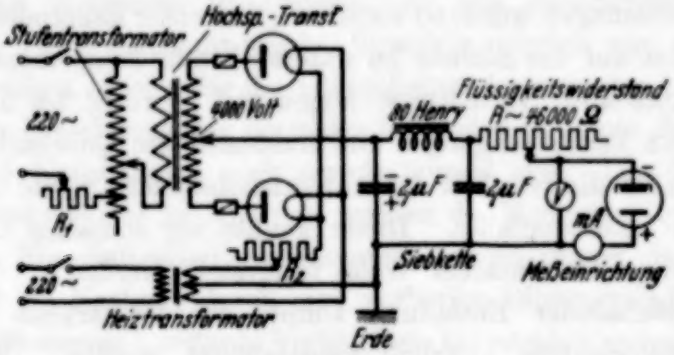


Fig. 4.

und störende Gefäßwände der Entladung nicht zu nahe sind, ist die zwischen den Elektroden gemessene Spannung gleich dem Kathodenfall[2]). Bei der Methode ist jedoch zu beachten, daß nicht zu geringe Abstände zwischen Anode und Kathode gewählt werden, da sonst im Gebiete des anomalen Kathodenfalles, wie in der letzterwähnten Arbeit von Güntherschulze mitgeteilt wird, Komplikationen auftreten können. Bei den vorliegenden Untersuchungen erwies sich nach Vorversuchen ein Abstand von etwa 70 mm als günstig. Es trat in dem Druckbereich von etwa 0,09 bis 3,5 mm kein anodischer Glimmsaum auf.

Bei den Versuchen wurde beim Hochheizen des Thermostaten Spannung an die Röhre gelegt, damit die Entladung schon bei möglichst geringen Gasdrucken zündete. Durch die Entladung konnte eine Reinigung der Oberfläche der Kathode erreicht werden; ohne Entladung bedeckte sich die Kathode beim Hochheizen des Thermostaten ziemlich stark mit kondensiertem

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **40**, 414, 1926.
[2]) A. Güntherschulze, ebenda **40**, 489, 1926.

Quecksilber, wodurch Amalgambildungen begünstigt wurden. Wie von K. Becker[1]) mitgeteilt wird, ist nach Messungen von I. Langmuir[2]) Quecksilberdampf durch Ionenbombardement befähigt, störende Oberflächenschichten auf der Kathode zu vernichten und dadurch die die Emission beeinflussende Wirkung von Verunreinigungen der Oberfläche von Metallen zu zerstören. Die genannte Arbeit bezieht sich allerdings auf die glühelektrischen Eigenschaften von Metallen, doch dürfte auch in der selbständigen Entladung eine Zerstörung von Oberflächenschichten durch Quecksilberionen stattfinden. Was die Amalgamierung der Kathodenoberfläche angeht, so sei hier auf die Darstellung des normalen Kathodenfalles in Abhängigkeit von der Ablösearbeit des betreffenden Materials verwiesen (s. unten).

Bei den Messungen wurde so verfahren, daß unter dauernder Entladung der Thermostat auf die höchste zu untersuchende Temperatur eingestellt wurde und konstante Verhältnisse abgewartet wurden, bis die Kathode von eventuellen Verunreinigungen und kondensiertem Quecksilber frei war. Als Kriterium für die Reinheit der Kathodenoberfläche diente die Messung des normalen Kathodenfalles. Dieser konnte zur schnellen Orientierung jederzeit in folgender einfacher Weise festgestellt werden.

Bei eingeschalteter Entladung konnte der Primärkreis des Hochspannungstransformators plötzlich ausgeschaltet werden. Von diesem Moment ab bekamen die Kondensatoren der Siebkette keine Ladung mehr zugeführt. Ihre im Moment des Abschaltens vorhandene Ladung konnte nur noch über die Röhre abfließen. Betrug vor dem Ausschalten die anomale Röhrenspannung etwa $V_a > V_n$ Volt, so fiel nach dem Ausschalten das Voltmeter ab, um beim Erreichen des normalen Kathodenfalles V_n bis zum Erlöschen der Entladung den konstanten Spannungsabfall (normaler Kathodenfall) V_n anzuzeigen.

Bei genauer Betrachtung des negativen Glimmlichtes zeigte sich, daß der Glimmsaum am Rande der Kathode nach der Anode zu leicht gebogen war; mit anderen Worten: Der Fallraum am Rande der Kathode ist größer als in der Mitte der Kathodenfläche. Diese Erscheinung, die auf eine Abwanderung von Ionen durch Diffusion und elektrische Querkräfte zurückzuführen ist[3]), ist um so ausgeprägter, je geringer der Druck und je geringer die Bedeckung der Kathode mit Glimmlicht ist. Für die Stromdichte der betreffenden Randzone ergibt sich daraus, daß dieselbe dort

[1]) K. Becker, Phys. ZS. **32**, 489, 1931.
[2]) I. Langmuir, ebenda **15**, 516, 1914.
[3]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 551, 1931.

geringer ist als in der Mitte der Kathode. Die Abhängigkeit der Stromdichte von der Dunkelraumdicke erhält man leicht durch Elimination des Druckes aus den beiden Beziehungen[1]):

$$p \cdot d_n = c_1 \quad \text{und} \quad j_n = c_2 \cdot p^2.$$

Es ist nämlich:

$$j_n = \frac{c_1^2 \cdot c_2}{d_n^2}.$$

Bei den vorliegenden Messungen war es infolge konstruktiver Schwierigkeiten nicht möglich, diesen Randeffekt durch einen zweiten Schutzring, wie ihn Güntherschulze[2]) vorschlägt, zu beseitigen.

Der normale Kathodenfall und die normale Stromdichte. Die Messung der normalen Stromdichte geschah so, daß der normale Kathodenfall in verschiedenen Meßreihen in Abhängigkeit von zunehmendem und abnehmendem Strom bestimmt wurde. Soweit es möglich war, wurde bei den höheren Drucken gleichzeitig die Glimmlichtbedeckung der Kathode beobachtet. Zur Errechnung der normalen Stromdichte diente der Stromwert, bei dem der Kathodenfall noch gerade normal war. Um definierte und reproduzierbare Werte zu erhalten, wurden die Messungen intermittierend mit kurzen Einschaltzeiten vorgenommen, wobei immer darauf geachtet wurde, daß die Kathode durch eine vorherige Glimmentladung gereinigt war und vollkommen konstante Verhältnisse eingetreten waren. Im anderen Falle war die Kathode mit Quecksilbertropfen behangen. Der normale Kathodenfall einer mit Quecksilbertropfen behangenen Kathode betrug 340 Volt. Dieser Wert konnte bei allen untersuchten Materialien beobachtet werden, sobald diese genügend mit Quecksilber bedeckt waren.

In der Tabelle 1a sind die Kathodenfallwerte, wie sie an neun Kathoden aus verschiedenem Material in Quecksilberdampf bestimmt worden sind, mitgeteilt.

Tabelle 1.

Material	Al	Ni	Fe	W	Ag	Hg	Mo	Cu	C
a) V_n	245	275	298	305	318	340	353	447	475
b) φ	3,21	3,59	4,04	4,24	4,08	4,5	4,59	4,38	6,7
c) C	76,33	76,6	73,75	71,93	77,93	75,56	76,91	102,1	70,89

V_n = normaler Kathodenfall, φ = Ablösearbeit (in Volt), C = Konstante.

Die Kathodenfallwerte ergaben sich als Mittelwerte des Kathodengefälles, gemessen bei verschiedenen Sättigungsdrucken. Eine Ausnahme

[1]) A. v. Muralt, Ann. d. Phys. **85**, 1117, 1928.
[2]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **49**, 358, 473, 1928.

bilden dabei Wolfram und Silber. Bei Wolfram wurden im Druckintervall von 3,047 bis etwa 0,4655 mm Hg-Säule steigende Werte von V_n beobachtet; V_n wurde unterhalb 0,4655 mm Hg-Säule konstant und reproduzierbar. Der in Tabelle 1 mitgeteilte Wert von V_n von 305 Volt für Wolfram wurde als Mittelwert des Druckbereiches von 0,4655 bis 0,1301 mm Hg-Säule errechnet. Silber zeigte beim Beginn der Messungen einen auffallend hohen normalen Kathodenfall, der später nicht wieder erreicht wurde. So wurde bei einem Druck von 2,195 mm für V_n ein Wert von 788 Volt, bei der nächsten Messung, die bei einem Druck von 0,4655 mm stattfand, nur noch ein solcher von etwa 620 Volt gemessen. Die folgenden Messungen ergaben dann Werte, die zwischen 381 und 318 Volt streuten.

In der Tabelle 1b sind die den untersuchten Materialien zukommenden Ablösearbeiten φ in Volt angegeben. Vergleicht man die entsprechenden V_n-Werte mit ihnen, so findet man, daß einem größeren V_n ein größeres φ entspricht[1]). Die in dieser Darstellung benutzten Austrittsarbeiten stammen aus folgenden Literaturen:

Al: 3,21 Volt: F. Jentzsch, Ann. d. Phys. (4) **27**, 129, 1908.
Ni: 3,59 Volt: Mittel aus 2,77 bei S. Dushman, Rev. of mod. Phys. 1930 und 4,41 bei F. Jentzsch (s. oben).
Fe: 4,04 Volt: F. Jentzsch (s. oben).
Ag: 4,08 Volt: A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 329, 1927; **43**, 531, 1927.
Cu: 4,38 Volt: A. Goetz (s. oben).
W: 4,24 Volt: H. L. Cooke u. O. W. Richardson, Phil. Mag. **25**, 624, 1913; **26**, 472, 1913.
Hg: 4,5 Volt: A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **31**, 504, 1925.
Mo: 4,59 Volt: H. Lester, Phil. Mag. **31**, 197, 19.
C: 6,7 Volt: O. W. Richardson, Handb. d. Radiologie (Marx) IV, 1917.

Eine Ausnahme bildet Kupfer, dessen Kathodenfall bedeutend höher liegt als es der Proportionalität $V_n = C \cdot \varphi$ entsprechen würde. Als Grund hierfür ist wohl eine hartnäckige Amalgamierung des Kupfers anzunehmen, die in dem untersuchten Druckbereich des Quecksilberdampfes nicht zu umgehen war.

Die Messungen an der Silberkathode ergaben nach kleinen Drucken hin eine Abnahme des Kathodenfalles von etwa 380 Volt auf 318 Volt (abgesehen von den oben mitgeteilten und später nicht wieder erreichten Werten von 788 bzw. 620 Volt). Der Wert von 318 Volt ist in der Tabelle 1a als Kathodenfallwert für Silber angegeben.

---

[1]) G. Holst u. E. Oosterhuis, Physica **1**, 78, 1928; A. Schaufelberger, Ann. d. Phys. **73**, 40, 1924; A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **24**, 52, 1924.

Bemerkenswert ist schließlich der hohe Wert des normalen Kathodenfalles von 475 Volt für Kohle. Zu diesem Wert wurde eine Ablösearbeit von 6,7 Volt gewählt. Diese hohe Ablösearbeit für Kohle wurde von Richardson gefunden. Die übrigen in der Literatur angegebenen Ablösearbeiten für Elektronen für Kohlenstoff schwanken zwischen 3,93 und 4,5 Volt[1]). Die zur Herstellung der Kathode benutzte Kohle war Elektrodenkohle der Firma Siemens-Plania. Die Kohlekathode war bei den vorliegenden Versuchen besonders sorgfältig gereinigt worden. Sie wurde zunächst in einem besonderen Versuchsrohr auf der Hochvakuumpumpe mit Hilfe von Hochfrequenz mehrfach gut ausgeglüht. Erst nach dieser Vorbehandlung wurde die Kathode in das eigentliche Versuchsrohr eingebaut und hier im Verlauf des unten beschriebenen Pumpverfahrens nochmals gut geglüht.

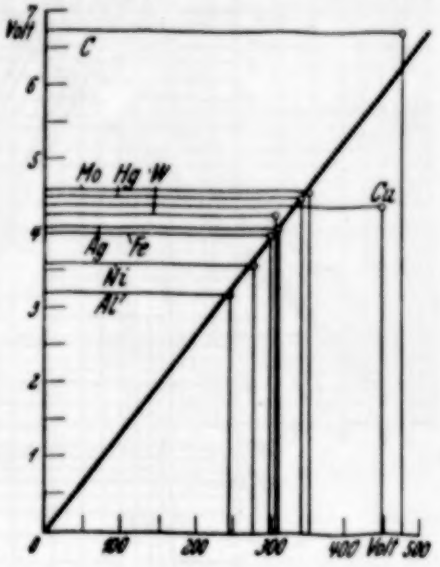


Fig. 5.

Fig. 5 veranschaulicht die in Tabelle 1 bemerkte Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles von der Austrittsarbeit für Elektronen des betreffenden Materials. Es besteht also für Quecksilberdampf zwischen dem normalen Kathodenfall V_n und der Ablösearbeit φ für Elektronen verschiedener Materialien die Beziehung

$$V_n = C \cdot \varphi.$$

In der Tabelle 1c sind die Konstanten C aus dem gemessenen normalen Kathodenfall und der bekannten Austrittsarbeit errechnet. Ihr Mittelwert beträgt: $C = 74{,}99$. Bei der Mittelwertbildung wurden die Werte für Kupfer nicht berücksichtigt.

Güntherschulze gibt in seiner Arbeit: „Normaler Kathodenfall der Glimmentladung und Ablösearbeit der Elektronen“[2]) eine Übersicht der Konstanten $C = V_n/\varphi$ für verschiedene Gase und Kathodenmetalle nach Maßgabe der Kathodenfallmessungen verschiedener Forscher (Holst und Oosterhuis, Schaufelberger, Güntherschulze), deren Mittelwerte im Zusammenhang mit den eigenen Messungen an dieser Stelle wiedergegeben sind.

[1]) S. Dushman, Rev. of mod. Phys. 1930; W. Schottky, H. Rothe, H. Simon, Handb. d. Experim.-Phys. 13 [2]; F. Deininger, Ann. d. Phys. **25**, 285, 1908; O. W. Richardson, Handb. d. Radiologie (Marx) IV, 1917.

[2]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **24**, 53, 1924.

C-Mittelwerte (nach Güntherschulze).

Metall	φ	He	Ne	Ne	Ar	N	H	Luft	Luft	H_2O
Mittel	—	43,5	44,9	41,5	45,8	67,1	68,5	79,0	99,2	103,9

Die normalen Stromdichten j_n erfüllen in Abhängigkeit vom Druck p das Gesetz:

$$j_n = c_2 \cdot p^2.$$

Die aus den Messungen errechneten Mittelwerte der Konstanten c_2 für die verschiedenen Materialien sind aus der folgenden Tabelle 2 zu ersehen.

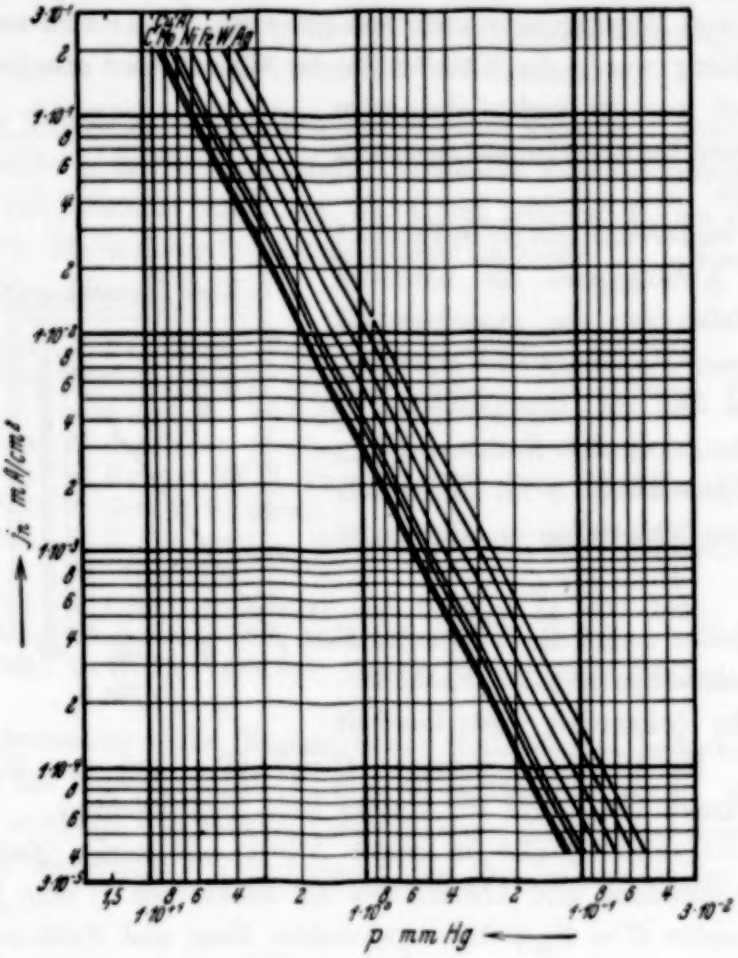


Fig. 6.

Tabelle 2.

Material	Al	Ni	Fe	W	Ag	Mo	Cu	C
c_2	0,0042	0, 0058	0,0081	0,011	0,015	0,0037	0,0031	0,0028

Fig. 6 gibt die Beziehungen $j_n = c_2 \cdot p^2$ nach Maßgabe der für die verschiedenen Materialien bestimmten Konstanten c_2 wieder.

Die Fallraumdicken. Die Messungen der Fallraumdicken beziehen sich auf den normalen Kathodenfall, und zwar auf den Fall der fast mit Glimmlicht bedeckten Kathode. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Kathetometers ausgeführt, das 0,01 mm noch zu schätzen gestattete. Die Fallraumdicken wurden von der Kante der Kathodenoberfläche bis zur je nach dem Druck mehr oder weniger scharf ausgeprägten Kante des negativen Glimmlichtes gemessen. Es wurden keine die Messung störenden Schlierenbewegungen der Thermostatenflüssigkeit bemerkt. Die Bestimmung der Fallraumdicken war sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Drucken schwierig. Abgesehen von der geringen Helligkeit des Glimmlichtes bei niedrigem Druck, wurde die Messung dadurch erschwert, daß das Glimmlicht keine ausgeprägte Kante zeigte und mit abnehmendem Druck ein immer mehr verwaschenes Aussehen bekam. Bei den hohen Drucken wurden durch die starke Helligkeit des Glimmlichtes leicht zu kleine Dunkelraumdicken gemessen. Um unter diesen Umständen noch brauchbare Meßwerte zu erhalten, wurden oft acht bis zehn Messungen, selten weniger als fünf oder sechs Messungen ein und desselben Punktes vorgenommen.

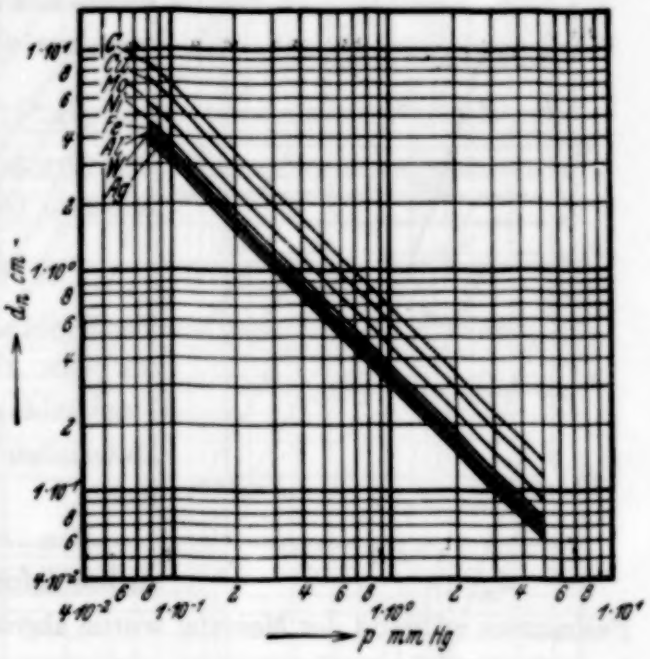


Fig. 7.

Die Messung der Fallraumdicken für Ag, W, Fe, Ni, Al, Mo, Cu und C zeigte, daß sämtliche Materialien in dem angegebenen Druckgebiet die Beziehung

$$p \cdot d_n = c_1$$

erfüllen.

Die Mittelwerte der aus den Messungen errechneten c_1-Werte für die untersuchten Materialien sind in der Tabelle 3 zusammemgestellt.

Tabelle 3.

Material	Ag	W	Fe	Ni	Al	Mo	Cu	C
c_1	0,3088	0,3195	0,3426	0,3791	0,3343	0,4621	0,5884	0,6932

Seeliger[1]) gibt nach Messungen von Güntherschulze[2]) für Eisenkathoden in Quecksilberdampf einen Wert von $c_1 = 0{,}42$ an.

Fig. 7 gibt die normalen Fallraumdicken in Abhängigkeit vom Druck nach Maßgabe der c_1-Werte der Tabelle 3 für die verschiedenen Materialien wieder.

Wie bei der Besprechung des Randeffektes an Glimmkathoden schon erwähnt wurde, gelangt man zu einer Beziehung zwischen normaler Stromdichte und normaler Fallraumdicke, wenn man aus den Beziehungen

$$j_n = c_2 \cdot p^2 \quad \text{und} \quad p \cdot d_n = c_1 \,.$$

den Druck p eliminiert. Man erhält so folgende Gleichung:

$$j_n \cdot d_n^2 = c_2 \cdot c_1^2 = \text{Const.}$$

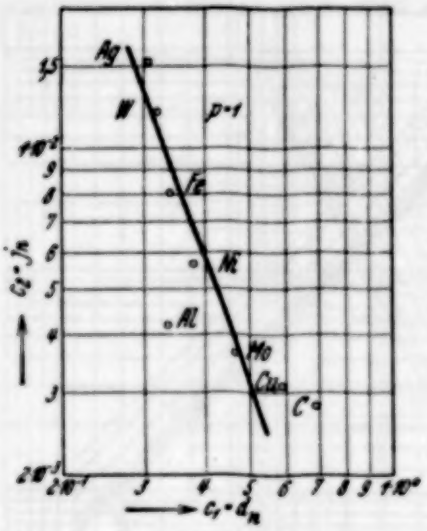


Fig. 8.

Fig. 8 gibt eine Darstellung der Gleichung für den Druck $p = 1$ mm Hg-Säule. Das Bild zeigt Abweichungen bei den Materialien Aluminium, Kupfer und Kohle.

Von einer Korrektur der Gasdichte infolge Temperaturerhöhung des Fallraumes während der Messung wurde abgesehen, da rechnerische Grundlagen noch nicht vorliegen.

Der anomale Kathodenfall. Von den Messungen des anomalen Kathodenfalles, die an sämtlichen in der Arbeit genannten Materialien angestellt wurden, seien nur die an Eisen, Kohle, Aluminium und Silber mitgeteilt, die am einwandfreisten und ohne Störung erhalten wurden. Die Messungen wurden auch hier in der Weise durchgeführt, daß die Entladung nur so kurze Zeit eingeschaltet war, als eben zum Ablesen von Strom und Spannung nötig war. Jede Meßreihe wurde ein- bis zweimal wiederholt, wobei die Stromspannungsverhältnisse so weit verfolgt wurden, als es die bei hohem anomalem Kathodenfall plötzlich einsetzenden Bogenentladungen erlaubten. Die aus Fig. 9 ersichtliche logarithmische Aufzeichnung der erhaltenen Meßergebnisse zeigt, daß die Abhängigkeit der Stromdichte vom anomalen Kathodenfall von Spannungen von 700 bis 1000 Volt ab durch

[1]) R. Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen 1927, S. 184 unten.

[2]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **20**, 1, 1923.

gerade Linien darzustellen ist. Die angegebenen Werte ja sind „Stromwerte" und keine Stromdichten. Die Stromdichten müßten erst durch Division der Stromwerte durch die Kathodenflächen errechnet werden. (Die Flächen der Al-, Ag- und Fe-Kathode betragen je 33,166 cm², die Fläche der C-Kathode 22,93 cm².)

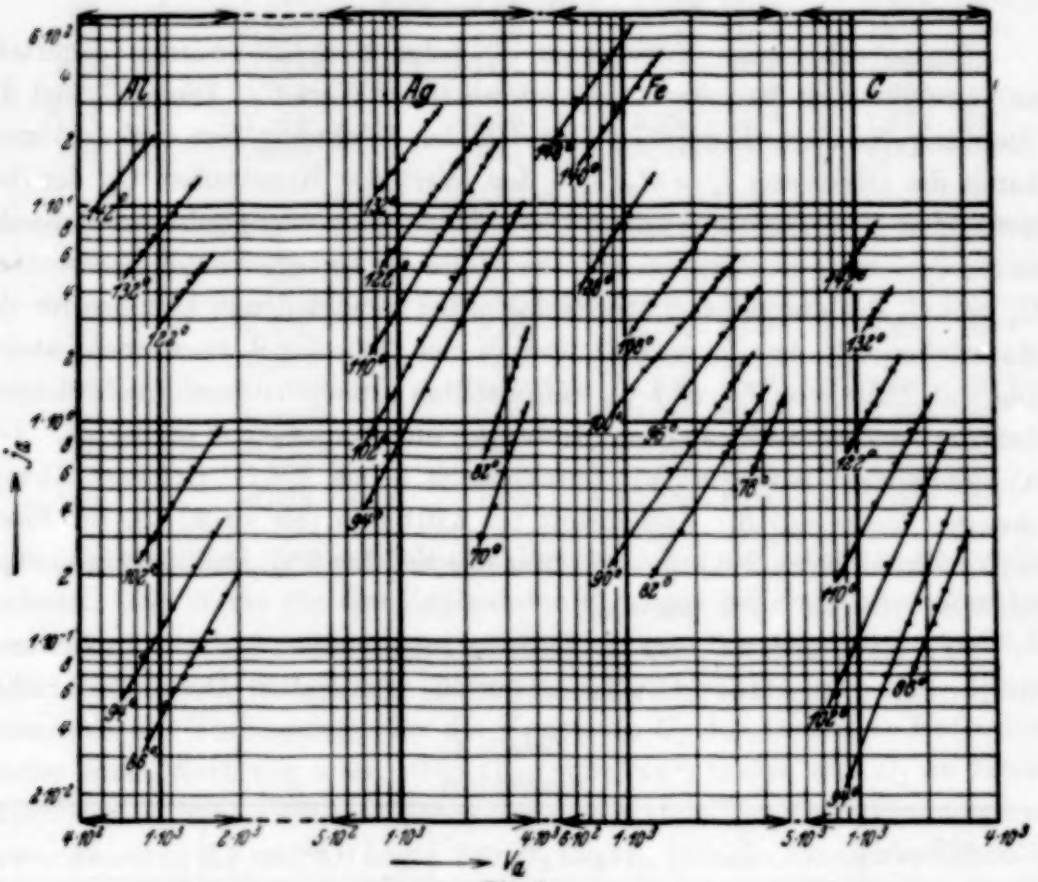


Fig. 9.

Es wurde versucht, auf die Ergebnisse des anomalen Kathodenfalles die von Güntherschulze[1]) empirisch gefundene und von Rogowski[2]) theoretisch begründete Beziehung

$$j = C_2 \cdot V^{C_1}$$

anzuwenden. Bei der Bestimmung der Konstanten C_1 und C_2 wurde so verfahren, daß der höchste Stromspannungspunkt (j_1, V_1) der Meßreihe als richtig angenommen und herausgegriffen wurde. Alle übrigen Meßpunkte (j_n, V_n) wurden nacheinander mit diesem höchsten Meßpunkt in folgender Weise in die Rechnung einbezogen. Für (j_1, V_1) wurde angesetzt:

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **59**, 433, 1930.
[2]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 551, 1931.

$j_1 = C_2 \cdot V_1^{C_1}$. Mit dieser Gleichung wurden alle für jeden weiteren Punkt aufgestellten Gleichungen $j_n = C_2 \cdot V_n^{C_1}$ durch Division verknüpft. Der erhaltene Quotient $j_1/j_n = (V_1/V_n)^{C_1}$ wurde logarithmiert, und es ergab sich als Formel für die Berechnung von C_1:

$$C_1 = \frac{\log j_1 - \log j_n}{\log V_1 - \log V_n}.$$

Die so erhaltenen Konstanten C_1 jeder Meßreihe wurden gemittelt, und es ergab sich für jeden Druck ein mittlerer Wert C_1. Dieses C_1 legt die Richtung der logarithmischen Geraden der Zeichnung fest und bestimmt durch die Gleichung $j_1 = C_2 \cdot V_1^{C_1}$ den Wert der Konstanten C_2 der betreffenden Meßreihe, wobei der höchste Stromspannungspunkt der Meßreihe in die Gleichung einzusetzen ist. Die Werte der so berechneten Konstanten C_1 und C_2 des anomalen Kathodenfalles bei verschiedenen Drucken für die Materialien Al, Ag, Fe und C sind in den Tabellen 4 zusammengestellt. Die mit Hilfe von C_1 und C_2 aufgestellten Interpolationsformeln zeigen, daß der Unterschied zwischen Rechnung und Experiment gering ist. Die Abweichungen betragen im Durchschnitt 2 bis 3%. Größere Abweichungen treten auf für Kohlenstoff bei 2,018 mm (bis zu 20%), für Eisen bei 2,59 mm (bis zu 9%) und 1,85 mm (bis zu 7 bis 8%) und für Aluminium bei 0,83 mm (bis zu 4 bis 5%).

Es zeigt sich, daß C_1 nur für Eisen im Druckbereich von 0,16 bis 2,59 mm einigermaßen konstant ist, während für die Materialien Aluminium, Silber

Tabelle 4.

Aluminium.

t °C	p mm	C_1	C_2	C_3
86	0,1301	1,67	$5{,}102 \cdot 10^{-7}$	$3{,}016 \cdot 10^{-5}$
94	0,2028	1,86	$3{,}525 \cdot 10^{-7}$	$8{,}569 \cdot 10^{-6}$
102	0,3100	1,68	$3{,}602 \cdot 10^{-6}$	$3{,}747 \cdot 10^{-5}$
122	0,8301	1,32	$3{,}796 \cdot 10^{-4}$	$5{,}507 \cdot 10^{-4}$
132	1,309	1,35	$7{,}665 \cdot 10^{-4}$	$4{,}476 \cdot 10^{-4}$
142	2,018	1,21	$5{,}792 \cdot 10^{-3}$	$1{,}422 \cdot 10^{-3}$

Silber.

t °C	p mm	C_1	C_2	C_3
70	0,0503	2,94	$3{,}983 \cdot 10^{-11}$	$1{,}574 \cdot 10^{-8}$
82	0,1034	3,35	$3{,}041 \cdot 10^{-12}$	$2{,}844 \cdot 10^{-10}$
94	0,2020	1,95	$1{,}210 \cdot 10^{-6}$	$2{,}965 \cdot 10^{-7}$
102	0,3100	1,85	$4{,}216 \cdot 10^{-6}$	$4{,}386 \cdot 10^{-5}$
110	0,4655	1,71	$2{,}492 \cdot 10^{-5}$	$1{,}150 \cdot 10^{-4}$
122	0,8301	1,4	$4{,}115 \cdot 10^{-4}$	$5{,}969 \cdot 10^{-4}$
132	1,309	1,38	$1{,}086 \cdot 10^{-3}$	$6{,}343 \cdot 10^{-3}$

Eisen.

t °C	p mm	C_1	C_2	C_3
78	0,0818	2,42	$1{,}520 \cdot 10^{-9}$	$2{,}272 \cdot 10^{-7}$
82	0,1034	1,80	$4{,}571 \cdot 10^{-7}$	$4{,}276 \cdot 10^{-5}$
90	0,1628	1,57	$5{,}446 \cdot 10^{-6}$	$2{,}055 \cdot 10^{-4}$
96	0,2259	1,54	$1{,}278 \cdot 10^{-5}$	$2{,}505 \cdot 10^{-4}$
100	0,2793	1,20	$3{,}613 \cdot 10^{-4}$	$4{,}631 \cdot 10^{-3}$
108	0,4212	1,41	$1{,}387 \cdot 10^{-4}$	$7{,}820 \cdot 10^{-4}$
128	1,094	1,58	$1{,}515 \cdot 10^{-4}$	$1{,}266 \cdot 10^{-4}$
140	1,854	1,56	$5{,}755 \cdot 10^{-4}$	$1{,}674 \cdot 10^{-4}$
148	2,590	1,41	$3{,}358 \cdot 10^{-3}$	$5{,}005 \cdot 10^{-4}$

Kohlenstoff.

t °C	p mm	C_1	C_2	C_3
86	0,1301	2,55	$4{,}112 \cdot 10^{-10}$	$2{,}430 \cdot 10^{-8}$
94	0,2028	2,68	$2{,}903 \cdot 10^{-10}$	$7{,}057 \cdot 10^{-9}$
102	0,3100	2,30	$1{,}307 \cdot 10^{-8}$	$1{,}359 \cdot 10^{-7}$
110	0,4655	2,05	$2{,}031 \cdot 10^{-7}$	$9{,}363 \cdot 10^{-7}$
122	0,8301	1,80	$3{,}488 \cdot 10^{-6}$	$5{,}060 \cdot 10^{-6}$
132	1,309	1,43	$1{,}196 \cdot 10^{-4}$	$6{,}985 \cdot 10^{-5}$
142	2,018	1,45	$3{,}233 \cdot 10^{-4}$	$7{,}939 \cdot 10^{-5}$

und Kohlenstoff C_1 erst von höheren Drucken als 1 mm konstant zu werden scheint. Die Werte für den Exponenten C_1 liegen bei den hohen Drucken zwischen 1,3 und 1,6, während sie bei den niedrigen Drucken 2,0, 2,5 und 3,35 (bei Kohlenstoff und Silber) betragen. Rogowski[1]) gibt auf Grund theoretischer Überlegungen für die Konstante C_1 des anomalen Kathodenfalles einen Wert von 4 an. Güntherschulze[2]) findet, daß C_1 an Eisenkathoden in verschiedenen Gasen innerhalb ziemlich enger Grenzen und zwar zwischen 2,5 und 3,0 liegt. Für C_2 folgt[2]), falls die Ähnlichkeitsgesetze der Glimmentladung gelten, die Beziehung $C_2 = C_3 \cdot p^2$. Für die Konstante C_3 gibt Rogowski[1]) einen Ausdruck an, der im wesentlichen die spezifische Ladung des Ions und seine mittlere freie Weglänge in Zentimeter bei Atmosphärendruck enthält. Bei den vorliegenden Messungen wurde festgestellt, daß der Proportionalitätsfaktor C_3 nur für Eisen, wenigstens der Potenz nach, in demselben Druckbereich von 2,59 bis 0,16 mm konstant ist, in dem auch C_1 einigermaßen konstant ist. Die Werte von C_3 sind in der letzten Spalte der Tabelle 4 angegeben. Was die Bedeutung von C_3 angeht, so bemerkt Güntherschulze[2]) an den Messungen von Argon, Helium usw., daß die Konstante C_3 etwa dem entspricht, was von der Stromdichte des normalen Kathodenfalles her bekannt ist.

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **25**. 551, 1931.
[2]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **59**, 433, 1930.

Zur Ergänzung der Messungen der normalen Stromdichte und der normalen Dunkelraumlänge sei hier noch mitgeteilt, daß die mittlere Abweichung der Stromdichtenkonstanten c_2 von den Meßpunkten etwa $\pm 5\%$ beträgt; die größte mittlere Abweichung trat bei Silber mit $\pm 15\%$ auf. Die mittlere Abweichung der Dunkelraumkonstanten c_1 von den Meßwerten beträgt $\pm 6{,}5\%$.

Zusammenfassung.

1. Für die Materialien Al, Ni, Fe, Ag, W, Cu, Hg, Mo, C wurde in der Glimmentladung reinen Quecksilberdampfes im Druckintervall von etwa 0,2 bis 3,0 mm der normale Kathodenfall nach der von Güntherschulze angegebenen Methode bestimmt.

2. Der normale Kathodenfall befolgt in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit für Elektronen des betreffenden Materials das Gesetz $V_n = C \cdot \varphi$.

3. Die normalen Stromdichten der Materialien Al, Ni, Fe, Ag, W, Cu, Mo, C erfüllen im Druckgebiet von etwa 0,2 bis 3,0 mm die Beziehung $j_n = c_2 \cdot p^2$.

4. Für die Fallraumdicken, gemessen an den Materialien Al, Ni, Fe, Ag, W, Cu, Mo, C, besteht in dem angegebenen Druckintervall die Abhängigkeit $p \cdot d_n = c_1$.

5. Für die Materialien Al, Ag, Fe, C werden die Messungen des anomalen Kathodenfalles im Druckgebiet von etwa 0,1 bis 2,0 mm mitgeteilt.

6. Die Messungen des anomalen Kathodenfalles genügen der Interpolationsformel $j = C_2 \cdot V^{C_1}$, deren Konstanten errechnet werden.

7. Nach den vorliegenden Messungen besitzt Kohlenstoff unter den mitgeteilten Materialien den höchsten Kathodenfall (große Austrittsarbeit), die kleinste Stromdichte und die größten Dunkelraumlängen.

Herr Prof. Dr. Güntherschulze hat diese Arbeit angeregt. Dafür und für sein förderndes Interesse möchte ich meinem verehrten Lehrer auch an dieser Stelle vielmals danken. Desgleichen spreche ich Herrn Prof. Dr. Wehnelt für die Unterstützung, die er dieser Arbeit hat zuteil werden lassen, meinen tiefgefühlten Dank aus. Schließlich bin ich der Osram-Kommanditgesellschaft zu Berlin, in deren Röhrenlaboratorium (Fabrik A) die Arbeit in den Jahren 1930/31 angefertigt wurde, zu Dank verpflichtet.

Zur Frage nach der Dissoziation durch den Stoß positiver Ionen.

Von **A. Schechter** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1931.)

Es wurden die schon früher ausgeführten Versuche über Dissoziation von Wasserstoff und Stickstoff durch den Stoß positiver Ionen mit verfeinerter Methodik wiederholt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Mitchell bestätigten die neuen Versuche die schon früher erhaltenen Resultate, nämlich die starke Abhängigkeit der als Dissoziation gedeuteten Druckabnahme von der Ionenenergie und die Anwesenheit von kritischen Potentialen. Es wird die Ausbeute auf ein Ion, in Verbindung mit einigen Ausführungen von Mitchell, diskutiert.

In einer im Januar 1930 veröffentlichten Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß beim Stoß positiver Ionen eine Druckverminderung des Wasserstoffs eintrete, die als „Clean-up" von atomarem, durch Dissoziation entstandenem Wasserstoff an durch flüssige Luft gekühlten Gefäßwänden gedeutet wurde. Dabei wurden die kritischen Potentiale beobachtet, bei welchen der Effekt eintrat und unter welchen er nicht stattfand. Das kritische Potential änderte sich nicht, wenn der Ionenstrom verzehnfacht wurde.

In der Septembernummer des Journal of the Franklin Institute (1930) erschien ein Artikel von C. G. Mitchell, in welchem er über seine Arbeit berichtet, deren Thema und Methodik der oben erwähnten Arbeit von Leipunsky und Schechter analog war. Nur maß Mitchell den Druck nicht mit dem McLeodschen Manometer, sondern mit einem empfindlichen Piranischen Manometer und arbeitete mit Li^+- und Cs^+-Ionen, deren Quelle nicht die Kunsmansche Anode, sondern Spodumen bzw. Pollucite war. Er beobachtete auch eine Verminderung des Wasserstoffdruckes, fand jedoch keine merkliche Abhängigkeit von der Ionenenergie und auch keine kritischen Potentiale. Darum meint er, die Druckverminderung wäre durch eine Hydridbildung zu erklären. Eine Bestätigung dieser Meinung sieht er in seinen Versuchen mit der Rekondensation der erhaltenen Produkte. Er erhielt nämlich beim Vorhandensein des Ionenstromes 60% rekondensierbare Produkte, beim Glühen der Anode ohne Ionenstrom aber nur 27%; bekanntlich ist atomarer Wasserstoff nicht rekondensierbar. Weiter berechnet Mitchell aus den in der erwähnten Arbeit von Leipunsky und Schechter mitgeteilten Kurven die Zahl

[1]) A. Leipunsky u. A. Schechter, ZS. f. Phys. **59**, 857, 1930 (im weiteren als „vorige Arbeit" bezeichnet).

der auf ein Ion dissoziierten Moleküle und erhält für Li^+ 1000 Molekeln auf ein Ion, für K^+ 10 Molekeln, was schwer zu deuten ist.

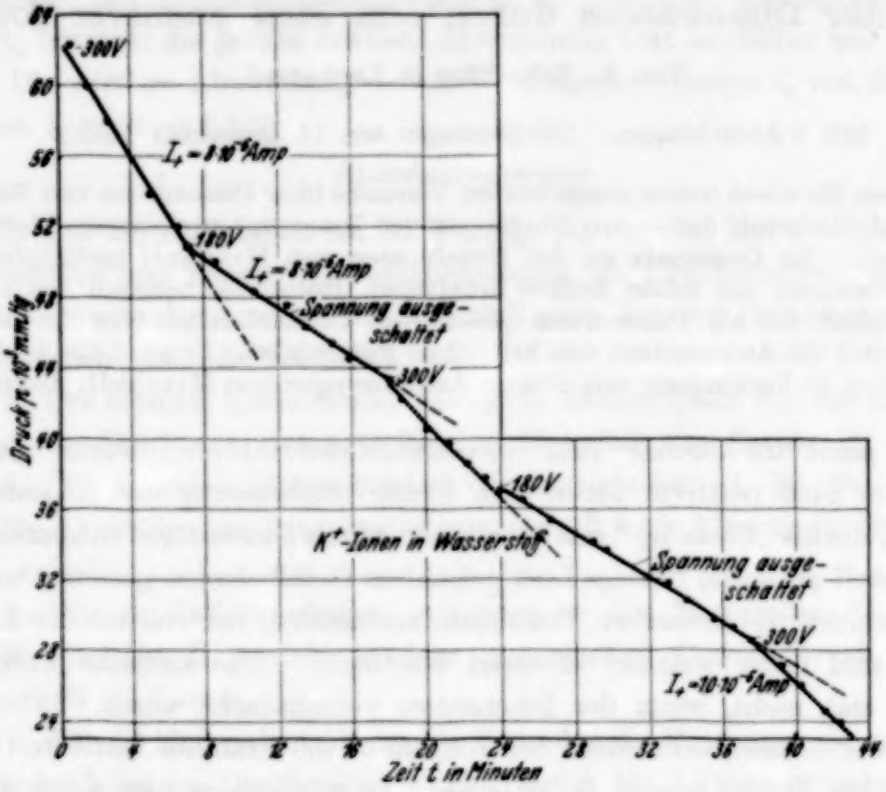


Fig. 1.

Wegen der Diskrepanz unserer Resultate mit denen von Mitchell wurden die Messungen nochmals mit verfeinerter Methodik vorgenommen. Erstens wurde mittels eines Schwimmers und Relais eine automatische Vorrichtung für die Konstanz des Niveaus der flüssigen Luft gebaut[1]), da kleine Schwankungen dieses Niveaus große Druckschwankungen hervorrufen. Zweitens wurde der Druck mit einem Piranischen Manometer gemessen, dessen Empfindlichkeit $\sim 10^{-5}$ mm Hg auf einen Skalenteil des Galvanometers betrug. Die Punkte der Eichkurve des Piranischen Manometers lagen

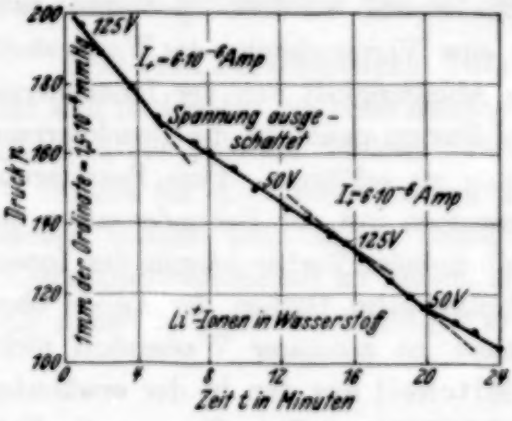


Fig. 2.

[1]) Für die Ausführung der Konstruktion möchte ich hier dem Obermechaniker des Instituts, N. M. Reinoff, meinen besten Dank sagen.

genügend genau auf einer Geraden. Das Schaltungsschema des Manometers (nach Campbell) war dem von Mitchell benutzten analog. Die Versuche wurden mit K^+- (von einer Kunsmananode) und Li^+-Ionen (aus Spodumen) ausgeführt. Mit dieser Anordnung müßten wir den von Mitchell angegebenen Effekt, der bei ihm, z. B. für 23 Volt-Li^+-Ionen, ungefähr $6 \cdot 10^{-5}$ mm Hg Zusatzdruckabfall *in* 1 *Minute* betrug bemerken.

Die erhaltenen Kurven (Fig. 1 und 2) zeigen eine starke Abhängigkeit der Zusatzdruckverminderung von der Ionenenergie, sowie auch die Anwesenheit von kritischen Potentialen, die, wie es auch in der vorigen Arbeit der Fall war, von der Masse des stoßenden Ions abhängen (für K^+ liegt das kritische Potential zwischen 240 und 260 Volt, für Li^+ zwischen 50 und 80 Volt). Deutet man die Druckverminderung als eine Hydridbildung, so ist die Abhängigkeit von der Spannung unverständlich. Was die Ergebnisse Mitchells über Rekondensation anbetrifft, so hängt, wie Hiedemann[1]) in seiner Arbeit über das Clean-up im Wasserstoff gezeigt hat, die Menge der rekondensierbaren Produkte von der Vorbehandlung der Gefäßwände ab. Heizt man das Gefäß stärker als bis 300° C aus, so bilden sich beim Clean-up rekondensierbare Produkte, nach Hiedemann Disilane. Mitchell schreibt aber, daß er sein Gefäß bis auf 400° C geheizt hat. Dadurch kann wahrscheinlich die Tatsache erklärt werden, daß bei Anwesenheit des Ionenstromes bei Mitchell mehr rekondensierbare Produkte beobachtet wurden.

Was endlich Mitchells Berechnung der Ausbeute auf ein Ion aus unserer vorigen Arbeit anbetrifft, so muß folgendes gesagt werden. Glüht man eine Platinanode im Wasserstoff, ohne an sie eine Spannung anzulegen, so findet man bekanntlich auch eine Druckabnahme, welche vom Clean-up des durch thermische Dissoziation erhaltenen atomaren Wasserstoffs stammt. Diese Druckabnahme verläuft nicht linear, sondern ungefähr nach einer logarithmischen Kurve (wegen eines Ermüdungseffektes), was z. B. aus Fig. 9 der vorigen Arbeit deutlich ersichtlich ist. Darum darf man bei der Berechnung der Ausbeute nicht einfach den Winkel zwischen den Abschnitten mit und ohne Feld in Betracht ziehen, wie es Mitchell macht, denn dann werden, wenn z. B. das Feld gerade im Gebiet starker Krümmung der Clean-up-Kurve ausgeschaltet wird, wie es in Fig. 4 der vorigen Arbeit der Fall war, viel zu große Ausbeuten (1000 Molekeln auf ein Ion) vorgetäuscht.

---

[1]) E. Hiedemann, Ann. d. Phys. **8**, 456, 1931.

Zeichnet man nun die erhaltenen Kurven auf halblogarithmischem Papier, so wird dieser Effekt eliminiert (Fig. 3 und 4).

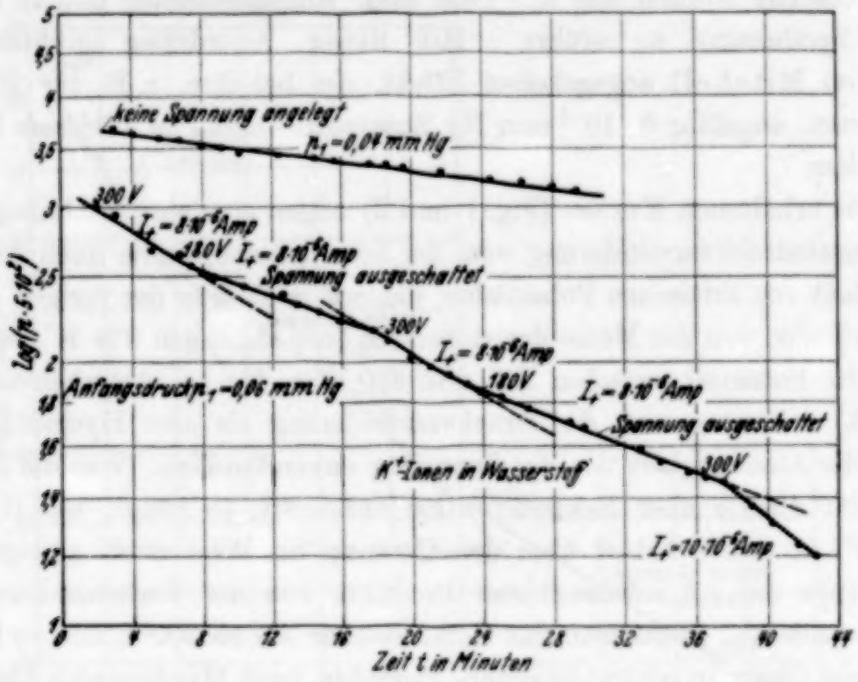


Fig. 3.

Ziehen wir diese Überlegungen in Betracht und berechnen wir nun die Ausbeute für ein Ion aus den erhaltenen Kurven, so bekommen wir eine Ausbeute von ungefähr einer Molekel für ein Ion, was hauptsächlich, falls man die Zahl der Zusammenstöße der Ionen mit den Molekülen beachtet, recht plausibel erscheint.

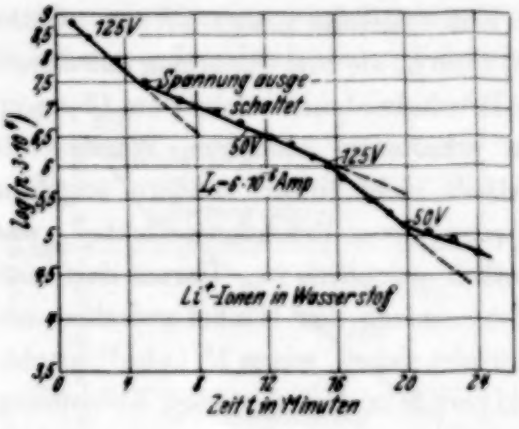


Fig. 4.

Weiter wurden auch die bereits in Nature[1]) veröffentlichten Versuche mit Stickstoff wiederholt. Aus der in Fig. 5 wiedergegebenen Kurve ist ersichtlich, daß das Clean-up zwischen 20 und 30 Volt einsetzt, was beim Massenverhältnis von Kalium und Stickstoff einer Energieübertragung von 8 bis 12 Volt entspricht, was auch mit den früher erhaltenen Ergebnissen übereinstimmt.

[1]) N. Semenoff u. A. Schechter, Nature **126**, 436, 1930.

Die angeführte Kurve (Fig. 5) ergibt eine Ausbeute von ungefähr einer dissoziierten Molekel auf 100 Ionen. Dies Ergebnis kann man wahrscheinlich dadurch erklären, daß bekanntlich der Clean-up-Effekt im Stickstoff viel schwächer ist als im Wasserstoff.

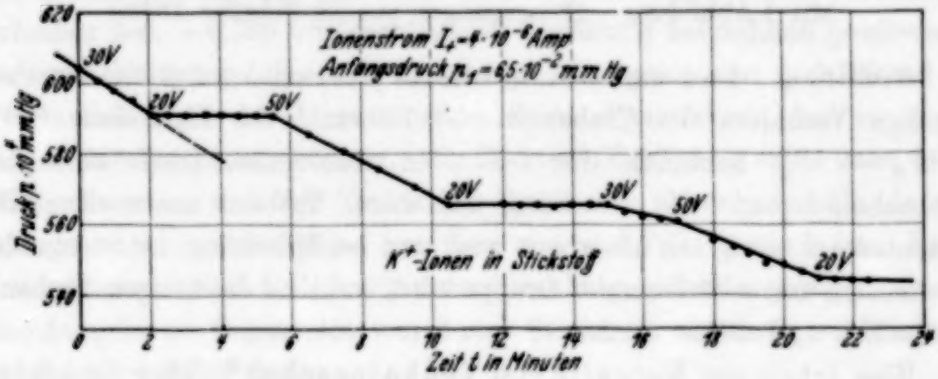


Fig. 5.

Die hier angeführten Ergebnisse bestätigen die Resultate der vorigen Arbeit, doch sind wir nicht imstande, die Tatsache zu erklären, warum Mitchell nach seiner Methodik keine kritischen Potentiale beobachtet hat. Vielleicht gelingt es Mitchell selbst, diese Frage aufzuklären.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. N. N. Semenoff für sein ständiges Interesse und wertvolle Ratschläge meinen Dank sagen.

Leningrad, Institut für chemische Physik.

Hyperfeinstruktur und selektive Absorption.

Von **B. Venkatesachar** in Bangalore (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Februar 1932.)

Einleitung. Lau und Reichenheim[1]) berichten, daß sie das merkwürdige Verhalten des Trabanten $+0{,}790\,\mathrm{cm}^{-1}$ der Hg I-Linie 5461 Å ($6\,^3P_2 - 7\,^3S_1$) bezüglich der selektiven Absorption (Selbstabsorption) beobachtet haben. Sie bemerken, daß dieser Trabant unter allen Komponenten am wenigsten absorbiert wird und bei Erhöhung der Stromdichte zur hellsten und schärfsten der Gruppe wird, während die übrigen Trabanten undeutlich und diffus werden.

Eine Arbeit von Metcalfe und Venkatesachar[2]) „über die selektive Absorption durch leuchtenden Quecksilberdampf" umfaßt die Ergebnisse einer Experimentaluntersuchung der selektiven Absorption der Trabanten der Linie 5461. Dort wird gezeigt, daß in einer Bogenentladung mit geringer Stromdichte alle Trabanten stark absorbiert werden außer $\Delta\nu = +0{,}790\,\mathrm{cm}^{-1}$, daß das Verhältnis von Emission zu Absorption näherungsweise dasselbe für alle Trabanten außer für $+0{,}790\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist, und daß in einer langen Säule, die einen niedrigen Strom von der Größenordnung $10\,\mathrm{mA/cm}^2$ führt, der Trabant $+0{,}790\,\mathrm{cm}^{-1}$ hell und scharf hervortritt, während die übrigen Trabanten fast gleiche Intensität haben und diffus erscheinen[3]). Die Entladung geschah durch reinen Quecksilberdampf ohne Zumischung irgendeines Gases wie etwa Argon. Alle Trabanten außer $+0{,}790\,\mathrm{cm}^{-1}$ zeigten außerdem Selbstumkehr auf einem kontinuierlichen Hintergrund. R. W. Wood hat das Ergebnis über das Verhalten von $+0{,}790\,\mathrm{cm}^{-1}$ bestätigt[4]).

Diskussion. Nach der Zuordnung durch Schüler und Keyston[5]) haben die Trabanten $+0{,}790$ und $-0{,}278$ dasselbe untere Feinstruktur-Quantenniveau, und man kann daher erwarten, daß sie in einer genügend langen Säule einer Bogenentladung geringer Stromdichte gleich stark erscheinen. Eine Überlegung über den Unterschied der Übergangswahrscheinlichkeiten für Emission und Absorption der Trabanten scheint dieser

---

[1]) E. Lau u. O. Reichenheim, Naturwissenschaften **20**, 49, 1932.
[2]) E. P. Metcalfe u. B. Venkatesachar, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 520—531, 1924.
[3]) B. Venkatesachar, Phil. Mag. **49**, 33—59, 1925.
[4]) R. W. Wood, Phil. Mag. **8**, 205, 1929.
[5]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 430, 1931.

Erwartung, nicht entgegenzustehen; in Wirklichkeit wird dagegen der Trabant $-0{,}278$ sehr stark absorbiert und schwindet in einer langen Säule zu relativer Unbedeutendheit. Angesichts dieser Tatsache und der weiteren, daß keine Komponenten von anderen Isotopen auf diese Linien fallen, wird die Bedeutung der von Lau und Reichenheim für das besondere Verhalten von $+0{,}790$ vorgeschlagenen Erklärung beträchlich geschwächt. In dieser Erklärung führen sie die geringe Absorption von $+0{,}790$ auf die relative Seltenheit der Atome in dem Zustand zurück, in dem sie diesen Trabanten absorbieren können. Nach dieser Erklärung sollte man folgerichtig erwarten, daß der Trabant $-0{,}278$ sich ähnlich verhält, da sein Anfangsniveau in Absorption mit dem von $+0{,}790$ identisch ist. Es ist auch interessant, daß Collins[1]) in der Strahlung optisch angeregten Quecksilberdampfes in Gegenwart von 2 mm Stickstoff als einzig vorhandenen Trabanten $+0{,}790$ findet.

Ich habe die selektive Absorption der Trabanten der Linien 5086, 4800 und 4678 ($5\,{}^3P_{012} - 6\,{}^3S_1$) des Cd I untersucht[2]) und finde, daß alle Trabanten der drei Linien sehr stark absorbiert werden. Es fanden sich jedoch Andeutungen bei 5086, die der Quecksilberlinie 5461 entspricht, dafür, daß die beiden Trabanten $+0{,}106$ und $-0{,}290\ \mathrm{cm}^{-1}$ einen beobachtbaren Unterschied im Betrage der Selbstabsorption aufweisen. Nach der von Schüler und Brück gegebenen Theorie der Hyperfeinstruktur der Linien des Cd I muß $+0{,}106$ die fünffache Helligkeit von $-0{,}290$ haben.

Theoretische Intensität	Cd I 5086 Å	Hg I 5461 Å	Feinstruktur-Quantenübergang	Absorption
5	$+0{,}106$	$-0{,}278$	$1/2 \to 3/2;\ \Delta f = \pm 1$	mehr absorbiert
1	$-0{,}290$	$+0{,}790$	$3/2 \to 3/2;\ \Delta f = 0$	weniger absorbiert

Dies Verhältnis wurde von Schüler und Keyston beobachtet, aber alle übrigen Beobachter finden $-0{,}290$ stärker als $+0{,}106$, außer Takamine, der sie als gleich hell verzeichnet. Später fand ich dann, daß in einem Quecksilberbogen, in dem das Quecksilber mit einer kleinen Menge Cadmium gemischt ist, der Trabant $+0{,}106$ deutlich der hellere von beiden ist, in Übereinstimmung mit dem theoretisch zu Erwartenden, daß aber bei fortschreitender Vermehrung der Cadmiummenge $-0{,}290$ relativ immer heller wird, bis ein Zustand erreicht ist, in dem er heller ist als $+0{,}106$.

[1]) E. H. Collins, Phys. Rev. **32**, 753, 1928.

[2]) Vgl. Presidential Address to the Section of Mathematics and Physics of the Indian Science Congress 1930.

Beim allmählichen Ansteigen der relativen Menge des Cadmiums im Quecksilberbogen erleidet die Feinstruktur der Linie 5086 des Cd I nacheinander die folgenden Änderungen. Im Anfang sind Hauptlinie und Trabanten völlig scharf (vgl. die Aufnahme Q); bei Vermehrung des Cadmiumdampfes erleidet zuerst die Hauptlinie Selbstumkehr, danach der Trabant $+0{,}106$ (vgl. P), während das beim Trabanten $-0{,}290$ nicht der Fall ist.

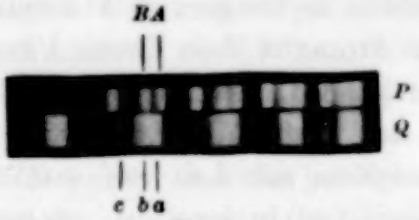


Fig. 1.
Lummer-Platte. Aufnahme der Linie 5086 des Cd I.

Q a Hauptkomponente von 5086.
b Trabant $+0{,}106\ cm^{-1}$.
c Trabant $-0{,}290\ cm^{-1}$.

P A Durch Selbstumkehr absorbierte Mitte der Hauptkomponente.
B Durch Selbstumkehr absorbierte Mitte des Trabanten $+0{,}106\ cm^{-1}$.

Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß $+0{,}106$ in der Tat stärkere selektive Absorption zeigt als $-0{,}290$ und daß in Anwesenheit von sehr viel Quecksilber die im metastabilen Zustand $5\,^3P_2$ befindlichen Cadmiumatome, die diese Absorption bedingen, durch Stöße zweiter Art mit Quecksilberatomen verlorengehen. Dadurch wird die Absorption verhindert, und die beiden Trabanten können mit ihren wahren relativen Intensitäten erscheinen.

Bangalore, University of Mysore Central College, den 12. Februar 1932.

Änderung der elektrischen Leitfähigkeit flüssiger Metalle im Magnetfeld.

Von **Ibrahim Fakidow** und **I. Kikoin** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. März 1932.)

Die Frage über die tatsächliche Existenz eines Einflusses des magnetischen Feldes auf die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Metalls blieb bisher ungelöst. Die störenden Effekte, welche in Flüssigkeiten beim Durchgang des elektrischen Stromes bei Anwesenheit eines Magnetfeldes durch mechanische Kräfte hervorgerufen werden, machen die genaue Untersuchung dieses Problems unmöglich. Den Verfassern gelang es, diese störenden Effekte mittels einer speziellen Vorrichtung in der Apparatur zu beseitigen.

Die flüssige Legierung K Na wurde bei Zimmertemperatur untersucht. Die Veränderung ihres Widerstandes unter der Wirkung des magnetischen Feldes ist in der Fig. 1 veranschaulicht (die relative Änderung des Widerstandes ist auf der Ordinatenachse und die Feldstärken in Kilogauß auf der Abszissenachse eingetragen).

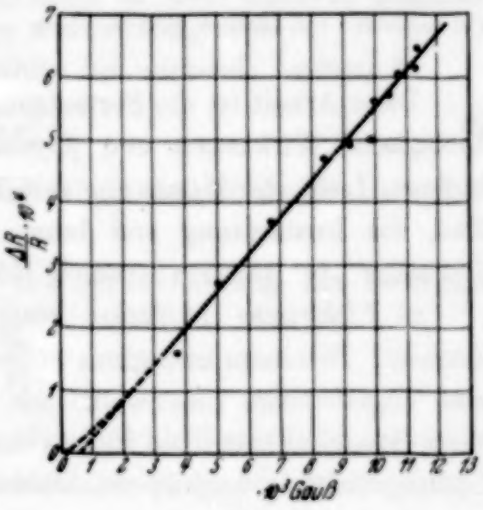


Fig. 1.

Der Versuch zeigt, daß die wahre Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, die früher nur bei festen Metallen beobachtet wurde, tatsächlich auch bei flüssigen Metallen existiert.

Es ist von Interesse, daß das lineare Gesetz der Widerstandsänderung hier auch in verhältnismäßig schwachen Magnetfeldern gilt. Während aber bei festen Metallen das lineare Gesetz bei Zimmertemperatur (mit seltenen Ausnahmen) nur in starken Feldern von einigen Zehner Kilogauß gültig wird, ist es bei flüssigem K Na schon im Felde von 0,5 Kilogauß bestätigt worden.

Eine eingehendere Beschreibung der Versuche und die Diskussion der Ergebnisse werden in der „Physikalischen Zeitschrift der Sowjetunion" veröffentlicht werden.

Leningrad, Magnetische Abteilung des Physikalisch-technischen Instituts, 8. Februar 1932.

(Aus dem Institut für physikalische Grundlagen der Medizin, Universität Frankfurt a. M.)

Über die „elektrische Diffusion" der Ionen in unipolar beladenen Gasen.

Von **N. Wolodkewitsch** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 12. März 1932.)

Die „elektrische Diffusion" einer kugelförmigen Ionenwolke unipolarer Ladung wird untersucht. Es zeigt sich, daß bei der Ausbreitung der Ladung die Ladungsdichte eine homogene Anfangsstruktur beibehält. Erfolgt die elektrische Diffusion in einem Rohr, so bleibt die Ladungsdichte gleichfalls homogen und ändert sich zeitlich nach dem gleichen Gesetz.

Diese Arbeit ist die Fortsetzung einer Reihe von Untersuchungen über biologische Wirkungen und physikalische Eigenschaften der unipolar beladenen Luft, die Dessauer seit 1920 unternommen hat[1]). Sie hat das Ziel, die Ausbreitung von Ionen eines Vorzeichens durch „elektrische Diffusion" in Räumen, speziell Röhren, klarzustellen.

a) Elektrische Diffusion einer kugelförmigen Ionenwolke unipolarer Ladung. In einem unbegrenzten mit Gas ausgefüllten Raum befinde sich eine kugelförmige Ionenwolke aus Ionen nur eines Vorzeichens und nur einer Beweglichkeit. Der Radius der Wolke sei R. Wir nehmen an, daß die Ladungsdichte ϱ kugelsymmetrische Verteilung hat:

$$\varrho = f(r). \tag{1}$$

Wir betrachten ein Ion im Punkt A innerhalb der Ionenwolke in dem Abstand r vom Zentrum der Wolke. Dieses Ion wird von allen Ladungen, die in der Kugel R verteilt sind, abgestoßen. Die resultierende Kraft der Ladungen, die außerhalb der Kugel r in der Kugelschale mit den Radien r und R sich befindet, ist gleich Null (auch dann, wenn die Kugel R Wände hat, die auf ein beliebiges Potential aufgeladen sind). Die Ladungen innerhalb der Kugel r bilden eine resultierende Kraft radialer Richtung:

$$p = \frac{E\,e}{r^2}.$$

[1]) Der größte Teil dieser Untersuchungen ist von Prof. Dessauer und seinen Mitarbeitern im ersten Abschnitt des Bandes „Zehn Jahre Forschung auf dem physikalisch-medizinischen Grenzgebiet", Leipzig, Verlag Georg Thieme. 1931, veröffentlicht.

Hier bedeutet E die auf das in Betracht gezogene Ion (im Punkt A) wirkende Ladung der Ionenwolke, die innerhalb der Kugel r eingeschlossen ist.

Die Feldstärke im Punkt A beträgt

$$\mathfrak{E} = \frac{E}{r^2} \text{ (elst. Einh.).} \tag{2}$$

Wenn keine anderen Kräfte vorhanden sind, werden sich die Ionen in radialer Richtung vom Zentrum weg bewegen, und auf diese Weise wird sich die Ionenwolke mit der Zeit immer weiter verbreiten. *Diese Verbreitung der Ladung und ebenso die Wanderung der Ionen innerhalb des mit dem beladenen Gas besetzten Raumes bezeichnen wir nach einem Vorschlage von Dessauer, soweit sie ausschließlich auf elektrostatischer Abstoßung beruhen, als „elektrische Diffusion".*

Die Anfangsentfernung eines Ions vom Mittelpunkt der Wolke zur Zeit $t = 0$ sei r_0. Die auf das ausgewählte Ion wirkende Ladung ist

$$E_0 = \tfrac{4}{3}\pi r_0^3 \delta_0, \tag{3}$$

wobei δ_0 die mittlere Ladungsdichte innerhalb des Volumens $^4/_3 \pi r_0^3$ im Anfang der Bewegung bedeutet.

Die Feldstärke am Ort des Ions beträgt zu Anfang der Bewegung

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{E_0}{r_0^2}.$$

Wenn in der Ionenwolke nur Ionen einer Beweglichkeit existieren, so können die Ionen einander nicht überholen. Deshalb bleibt die wirkende Ladung E für das ausgewählte Ion während der Bewegung des Ions konstant:

$$E = E_0.$$

Also ist die Feldstärke nach der Zeit t, bei dem Abstand r:

$$\mathfrak{E} = \frac{E}{r^2} = \frac{E_0}{r^2}. \tag{4}$$

Bezeichnen wir die wiederum in elektrostatischen Einheiten ausgedrückte Beweglichkeit der Ionen mit u, so beträgt die Geschwindigkeit des Ions nach der Zeit t

$$v = \frac{dr}{dt} = \mathfrak{E}u = \frac{E_0 u}{r^2}.$$

Daraus ergibt sich die Differentialgleichung der Bewegung des Ions:

$$r^2\, dr = E_0\, u\, dt,$$

und die Bewegungsgleichung:

$$r^3 - r_0^3 = 3 E_0 u t. \tag{5}$$

Unter Berücksichtigung der Formel (3) ergibt sich

$$r^3 = r_0^3 (1 + 4 \pi \delta_0 u t). \tag{5a}$$

Die mittlere Ladungsdichte δ nach der Zeit t beträgt

$$\delta = \frac{E}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{E_0}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \delta_0 \frac{r_0^3}{r^3}. \tag{6}$$

Wenn im Anfang statt kugelsymmetrischer eine homogene Verteilung der Ladungsdichte ϱ_0 vorhanden ist, so ist die mittlere Anfangsladungsdichte für beliebige Anfangsradien dieselbe:

$$\delta_0 = \varrho_0.$$

Hieraus und aus der Gleichung (5a) folgt, daß nach einer Zeit t der Quotient $\frac{r^3}{r_0^3}$ für alle Ionen denselben Wert hat:

$$\frac{r^3}{r_0^3} = 1 + 4 \pi \varrho_0 u t.$$

Man erhält also nach (6) für einen beliebigen Radius r dieselbe mittlere Ladungsdichte δ, was eine homogene Verteilung der Ladungsdichte ϱ auch nach der Zeit t bedeutet. In diesem Falle kann man δ durch ϱ ersetzen.

Wir kommen also zu dem Satz: *Wenn die Anfangsladungsdichte ϱ_0 einer kugelförmigen Ionenwolke aus Ionen nur eines Vorzeichens und nur einer Beweglichkeit u homogen ist, so behält die Ladungsdichte ϱ für jede Zeit t ihre homogene Verteilung und ändert sich nach der Formel*

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{1 + 4 \pi \varrho_0 u t} \text{ (elst. Einh.)}. \tag{7}$$

Diese Formel zeigt auch, daß *die Abnahme der Ladungsdichte in einer geschlossenen Kugel von dem Radius der Kugel unabhängig ist.*

Wenn die Ladungsdichte in e/cm^3 (d) und die Beweglichkeit in cm/sec : Volt/cm (k) ausgedrückt wird, so ergibt sich nach der Zeit t:

$$d = \frac{d_0}{1 + 1{,}8 \cdot 10^{-6} d_0 k t}. \tag{7a}$$

b) Elektrische Diffusion im Rohr. Wenn ein unendlich langes Rohr mit *ruhendem* Gas unipolarer Ladung gefüllt ist und die Ladungsdichte ϱ_0 dabei eine homogene Verteilung hat, werden die Kraftlinien radiale Richtung haben. Wir nehmen an, daß ein Ion, welches am Anfang um r_0 von der Rohrachse Z entfernt war, nach der Zeit t eine Entfernung r hat.

Die Ladung E innerhalb des Zylindervolumens $\pi r^2 dz$ ist dieselbe, die im Anfang in dem Zylindervolumen $\pi r_0^2 dz$ eingeschlossen war:

$$E = E_0 = \pi r_0^2 dz \, \varrho_0.$$

Die mittlere Ladungsdichte δ innerhalb des Volumens $\pi r^2 dz$ ist

$$\delta = \frac{E}{\pi r^2 dz} = \varrho_0 \frac{r_0^2}{r^2}.$$

In ähnlicher Weise wie bei der kugelförmigen Ionenwolke kann man beweisen, daß

$$\frac{r^2}{r_0^2} = 1 + 4\pi \varrho_0 u t$$

ist, also ist für alle Ionen nach der Zeit t der Quotient r_0^2/r^2 gleich. Das bedeutet eine homogene Verteilung der Dichte ϱ (die in diesem Falle der mittleren Dichte δ gleich ist) auch nach der Zeit t:

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{1 + 4\pi \varrho_0 u t}. \tag{8}$$

Es ergibt sich also für die zeitliche Änderung der Ladungsdichte im Rohr dasselbe Gesetz wie in der Kugel. Für eine unendlich kurze Zeit dt ergibt sich:

$$\frac{d\varrho}{\varrho^2} = -4\pi u dt. \tag{8a}$$

Jetzt nehmen wir an, daß das Gas im Rohr strömt und die Ladungsdichte im Anfang des Rohres ϱ_0 ist. Es sei aus dem Gas im Rohr eine Scheibe, die von zwei unendlich nahe beieinander senkrecht zur Z-Achse liegenden Ebenen begrenzt ist, ausgeschnitten. Wenn diese Scheibe sich mit dem strömenden Gas zusammen t sec bewegt, *so wird die Ladungsdichte dabei in der ausgeschnittenen Scheibe homogen bleiben und nach der Formel (8) sich ändern.* Es ist gleichgültig, wie groß der Rohrradius, das Potential der Rohrwand und die Geschwindigkeit des Gasstromes sind — *für die Änderung der Ladungsdichte im Rohr ist nur die Anfangsladungsdichte ϱ_0, die Beweglichkeit der Ionen u und die Durchströmungszeit t maßgebend* (vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeit des Stromes im Querschnitt des Rohres homogen ist). Diese Betrachtung ist aber nur dann richtig, wenn die Kraftlinien bei dem strömenden Gas eine radiale Richtung haben. Diese Bedingung ist bei langsamer Änderung der Dichte in der Z-Richtung erfüllt.

Aus der Formel (8) folgt

$$\varrho = \frac{1}{\frac{1}{\varrho_0} + 4\pi u t}.$$

Diese Formel zeigt, daß der höchsterreichbare Wert der Ladungsdichte am Ende des Rohres beträgt:

$$\varrho_{max} = \frac{1}{4\pi u t}. \tag{9}$$

Die Ausdehnung der Betrachtungen für den Fall, daß in dem Gasstrom Ionen verschiedener Beweglichkeiten vorhanden sind und die partiellen Ladungsdichten homogene Verteilung haben, führt zu Resultaten, die im folgenden kurz zusammengefaßt sind[1]).

Es sei die partielle Ladungsdichte der Gruppe $i - \varrho_i$, *so ist der Differentialkoeffizient* $d\varrho_i/dt$ *der Beweglichkeit* u_i *und der partiellen Ladungsdichte* ϱ_i *proportional und in allen Entfernungen von der Rohrachse gleich*:

$$\frac{d\varrho_i}{dt} = -4\pi\varrho\varrho_i u_i, \tag{10}$$

wobei $\varrho = \varrho_1 + \cdots \varrho_i + \cdots \varrho_n$[2]) die Gesamtladungsdichte ist. Daraus schließen wir, daß die *homogene Verteilung der partiellen und Gesamtladungsdichten mit der Zeit beibehalten wird.* Die zeitliche Änderung der Dichten kann man graphisch bestimmen.

Man kann bei mehreren Beweglichkeiten im Gasstrom von einer „effektiven Beweglichkeit" $u_{eff.}$ sprechen. Effektive Beweglichkeit ist eine solche, die nach der Formel (8a) dieselbe Ladungsänderung bedingt wie die vorhandenen verschiedenen Beweglichkeiten zusammen. Sind die partiellen Ladungsdichten der einzelnen Gruppen von den Beweglichkeiten $u_1 \ldots u_i \ldots u_n - \varrho_1 \ldots \varrho_i \ldots \varrho_n$, so ergibt sich

$$u_{eff.} = \frac{\varrho_1}{\varrho} u_1 + \cdots + \frac{\varrho_i}{\varrho} u_i + \cdots + \frac{\varrho_n}{\varrho} u_n. = \frac{1}{\varrho} \sum \varrho_i u_i. \tag{11}$$

Liegt eine Mischung von unendlich vielen Ionengruppen vor, und ist dabei u_1 die kleinste und u_2 die größte Beweglichkeit, so ergibt sich

$$u_{eff.} = \frac{1}{\varrho} \int_{u_1}^{u_2} u\, d\varrho, \tag{12}$$

wobei ϱ die Gesamtladung in einem Kubikzentimeter und $d\varrho$ die Ladung im Bereich von u bis $u + du$ bedeutet.

Die kontinuierliche Ionenverteilung kann mit einer stetigen Kurve $y = \varphi(u)$ angegeben werden (Ionenspektrum), die die Eigenschaft hat,

---

[1]) Eine ausführliche Darstellung erscheint später.

[2]) Analog den Partialdrucken.

daß $d\varrho = \varphi(u)du$ ist. Durch Integration im Bereich zwischen der kleinsten und größten Beweglichkeit erhält man

$$\varrho = \int_{u_1}^{u_2} \varphi(u)\, du. \tag{13}$$

Man kann also ϱ als Integrationsfläche des Ionenspektrums errechnen[1]).

Aus den Formeln (12) und (13) folgt, daß $u_{\text{eff.}}$ *der Abszisse des Schwerpunktes der Fläche* ϱ *des Ionenspektrums gleich ist.*

Die Formel (10) zeigt, daß bei *mehreren Ionengruppen im Gasstrom die leichteren Ionen schneller verschwinden als die schwereren, so daß die effektive Beweglichkeit auch bei konstanter Beweglichkeit einzelner Gruppen mit der Zeit abnehmen muß.*

Es wurde $k_{\text{eff.}}$ für Ionen in einem Luftstrom unipolarer Beladung nach zwei Methoden gemessen. Die erste, die Diffusionsmethode, ergab $k_{\text{eff.}} = 0{,}0057$ cm/sec : Volt/cm. Für die Berechnung der Beweglichkeit wurde in diesem Falle die Formel

$$k_{\text{eff.}} = \frac{\frac{d_0}{d} - 1}{1{,}8 \cdot 10^{-6}\, d_0\, t}, \tag{14}$$

die aus der Formel (7a) folgt, verwendet. Die Durchströmungszeit t ist aus dem Luftstrom (in cm³/sec) und Volumen des Rohres berechnet. Als Ionenfänger bei der Messung der Ladungsdichte vor und nach dem Rohr (d_0 bzw. d) ist ein Wattefilter verwendet worden. Die zweite Methode ist folgende: Man mißt, wieviel Prozent (p) der in den Kondensator eintretenden Ladung durch denselben bei verschiedener Spannung V hindurchgeht. Aus der Kurve $p = \psi(V)$ kann man graphisch $k_{\text{eff.}}$ bestimmen. Diese Methode führte zu einem Wert $k_{\text{eff.}} = 0{,}0059$ cm/sec : Volt/cm. Die Diffusionsmethode ist dann zweckmäßig zu verwenden, wenn die Ladungsdichte und die Beweglichkeit so groß sind, daß bei anderen Methoden der Fehler durch die elektrische Diffusion zu groß wird.

Wie die Wirkung der elektrischen Diffusion mit wachsender Ionenbeweglichkeit und Ladungsdichte steigt, kann man aus dem nachfolgenden Beispiel sehen: Wenn $d_0 = 500 \cdot 10^6\, e/\text{cm}^3$, $k = 0{,}04$ cm/sec : Volt/cm und $t = 0{,}2$ sec ist, so ergibt sich die Ladungsdichte zu etwa $50 \cdot 10^6\, e/\text{cm}^3$, also sind neun Zehntel der Ladung beim Durchströmen während der Zeit

---

[1]) Vgl. H. Israël, Zur Theorie und Methodik der Größenbestimmung von Luftionen. Gerlands Beitr. z. Geophys. **31**. 176, 1931.

von 0,2 sec verlorengegangen. Wenn aber die Ladungsdichte und Beweglichkeit klein genug sind, so kann man den beladenen Luftstrom ohne sehr große Verluste weit leiten. Ist z. B. $k = 0{,}005$ cm/sec : Volt/cm, $d_0 = 5 \cdot 10^6\, e/\mathrm{cm}^3$ und die Durchströmungszeit 5 sec (z. B. bei einer Entfernung von 30 m), so beträgt nach der Formel (7a) am Ziel $d = 4 \cdot 10^6\, e/\mathrm{cm}^3$.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß eine kugelförmige Ionenwolke unipolarer Beladung bei homogener Ladungsdichte und nur einer Ionenbeweglichkeit sich im Gas so ausbreitet (elektrische Diffusion), daß die Ladungsdichte dabei homogen bleibt.

2. Beim Durchströmen eines unipolar beladenen Gases mit Ionen nur einer Beweglichkeit durch Röhren bleibt eine im Anfang homogene Ladungsdichte homogen und ändert sich zeitlich nach demselben Gesetz wie in der kugelförmigen Ionenwolke. Im Gegensatz zur gaskinetischen Diffusion wachsen die relativen Verluste in der Rohrleitung bei elektrischer Diffusion mit zunehmender Ladungsdichte und sind von dem Rohrradius unabhängig.

3. Für den Fall, daß im Gasstrom Ionen verschiedener Beweglichkeiten vorhanden sind, wird der Begriff „effektive Beweglichkeit" eingeführt und sind die Formeln für die Berechnung und eine Diffusionsmethode zur Messung der „effektiven Beweglichkeit" angegeben.

Herrn Professor Dessauer bin ich für die rege Förderung und das große Interesse an dieser Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet, ferner Herrn Dr. Wilhelmy für Diskussionen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Bereitstellung von Mitteln.

Über eine modifizierte Reststrahlmethode für das sichtbare und ultraviolette Spektralgebiet[1]).

Von **Cl. Schaefer** in Breslau.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1932.)

Es wird eine modifizierte Reststrahlmethode für Messungen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet angegeben. Mit dieser werden mehrere organische Flüssigkeiten untersucht. Die Lage ihrer Eigenschwingungen wird angenähert bestimmt.

1. Problemstellung. Die von Rubens und Nichols[2]) eingeführte Reststrahlmethode beruht bekanntlich auf der Ausnutzung der starken selektiven Reflexion in der Nähe ultraroter Eigenschwingungen. Durch mehrmalige Reflexion wird der Teil des Spektrums, der vom Reflexionsmaximum weit entfernt liegt, sehr stark geschwächt, während die reflektierte Strahlung im Gebiet des Reflexionsmaximums durch die mehrmalige Reflexion nicht wesentlich herabgesetzt wird. Dieses Verfahren hat außerordentliche Erfolge erzielt in der Erforschung der langwelligen ultraroten Eigenschwingungen und ist außerdem als bequeme Methode zur Erzeugung verhältnismäßig homogener ultraroter Strahlung lange Zeit unentbehrlich gewesen.

Angesichts dieser Tatsachen und der Wichtigkeit der Kenntnis ultravioletter Eigenschwingungen erhebt sich daher die Frage, ob die Reststrahlmethode auch im Ultraviolett brauchbar ist. Man kann jedoch leicht einsehen, daß sie aus theoretischen Gründen im Ultraviolett versagen muß. Für die Stärke der Absorption ist bekanntlich die Dämpfung g/m maßgebend, wobei g/m den Koeffizienten des Reibungsgliedes der Schwingungsgleichung $\ddot{x} + \frac{g}{m}\dot{x} + a^2 x = f(t)$ bedeutet. Schwache Dämpfung erzeugt einen starken Absorptionsstreifen, der aber auf ein sehr schmales Gebiet begrenzt ist, starke Dämpfung dagegen ruft ein wenig intensives, sehr breites Absorptionsmaximum hervor. Dieser letztere Fall tritt nun wegen der

[1]) Die Ergebnisse der Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird, liegen seit mehreren Jahren in den handschriftlichen Dissertationen von Frl. Marg. Schmidt (Marburg 1923) und Chr. Peter (Marburg 1925) vor. Ihre Veröffentlichung hat sich infolge äußerer Umstände bis jetzt verschoben. Über die genannten Arbeiten hat G. Jaffé im Handb. d. Experimentalphys. Bd. XIX, S. 168ff. schon kurz berichtet. Dieser Bericht sowie mehrere Anfragen von Fachgenossen sind die Veranlassung für die vorliegende Mitteilung.

[2]) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 418, 1897.

kleinen Masse der Elektronen gerade bei den ultravioletten Eigenschwingungen ein, während die ultraroten Schwingungen als Ionenschwingungen schwach gedämpft sind.

An der Stelle ultraroter Eigenfrequenzen überwiegt daher im Ausdruck für das Reflexionsvermögen

$$R = \frac{(n_1 - n_0)^2 + k^2}{(n_1 + n_0)^2 + k^2} \qquad \left.\begin{array}{l} (n_1 = \text{Brechungsindex des reflekt. Mediums,} \\ k = \text{Absorptionskoeffizient,} \\ n_0 = \text{Brechungsindex der Umgebung)} \end{array}\right\} (1)$$

$k^2 + n_1^2 + n_0^2$ gegenüber $2 n_0$, so daß R nahezu gleich 1 wird. Außerhalb des schmalen Absorptionsstreifens ist k zu vernachlässigen, R fällt demnach sehr schnell auf kleine Werte ab.

Bei ultravioletten Eigenschwingungen erreicht k nur die Größenordnung von $n_1 - n_0$ und ist in vielen Fällen sogar dagegen verschwindend klein. Das Maximum von R ist dann im wesentlichen durch das von $n_1 - n_0$ gegeben; die starke Selektivität, die für die Anwendung der Reststrahlmethode wesentlich ist, ist für Reflexion in Luft ($n_0 = 1$) also nicht vorhanden, sondern man erhält nur ein flaches Reflexionsmaximum.

Gleichung (1) zeigt aber sofort, wie sich die Selektivität, jedoch nicht die Intensität der reflektierten Strahlung, erhöhen läßt, die dann durch mehrmalige Reflexion beliebig gesteigert werden kann. Wenn die Reflexion statt in Luft ($n_0 = 1$) in einem Medium stattfindet, dessen Brechungsindex mit dem der reflektierenden Substanz im Gebiet normaler Dispersion nahe übereinstimmt, dagegen im Gebiet anomaler Dispersion von ihm abweicht, so kann man durch geeignete Wahl des umgebenden Mediums erreichen, daß $n_1 - n_0$ außerhalb der Stelle anomaler Dispersion nahezu Null wird, im Gebiet anomaler Dispersion aber demgegenüber große Werte annimmt, so daß das Reflexionsmaximum stärker ausgeprägt wird. Desgleichen wird dadurch der Einfluß von k im Absorptionsgebiet verstärkt.

Um „Reststrahlen" im Ultraviolett zu erhalten, muß man also eine *modifizierte Reststrahlanordnung* benutzen, die darin besteht, daß die reflektierende Substanz mit einer Platte aus geeignetem Material (meist Glas oder Quarz) überdeckt wird. Martens u. a. benutzten bei früheren Arbeiten über das Reflexionsvermögen von Flüssigkeiten im Ultraviolett tatsächlich eine derartige Anordnung, ohne aber die tiefere Ursache hierfür einzusehen[1]). Die Platte war damals nur aus dem technischen Grunde angebracht, ein

[1]) F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 603, 1901; E. Flatow, ebenda **12**, 85, 1903. Auch in Kaysers Handbuch der Spektroskopie Bd. IV, S. 504ff. wird die Martenssche Formulierung ohne Kritik übernommen.

Verdunsten der Flüssigkeiten zu verhindern. Sie ist aber wesentlich für den Erfolg der Methode.

Bei der modifizierten Reststrahlanordnung können drei typische Fälle eintreten. Die Brechungsindizes n_1 der reflektierenden Substanz können nämlich an der Stelle anomaler Dispersion entweder dauernd größer bzw. kleiner sein als die Werte n_0 der Umgebung, oder die beiden Dispersionskurven können sich schneiden. Diese Fälle sind in den Fig. 1a bis 1c charakterisiert; in diesen sind die Dispersionskurven für die reflek-

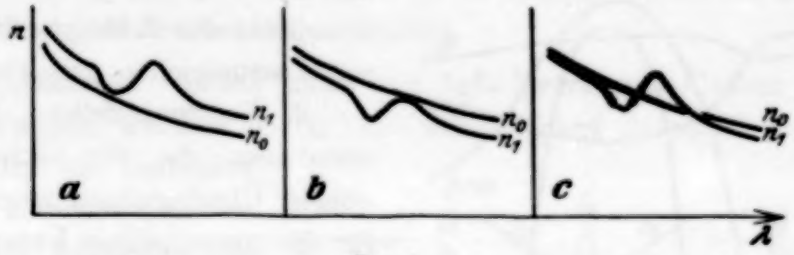


Fig. 1.

tierende Substanz und die Umgebung schematisch eingetragen. Im Falle 1a wird, wie aus Gleichung (1) leicht ersichtlich, bei Vernachlässigung von k die Stelle maximaler Reflexion angenähert durch die Lage des *Maximums* von n_1, im Falle 1b durch das *Minimum* von n_1 gegeben sein. Im Falle 1c treten zwei Maxima auf, die bzw. durch das Maximum und Minimum von n_1 bestimmt sind. Da die Eigenschwingung bei schwacher Absorption angenähert am mittleren Wendepunkt der Dispersionskurve liegt, so liefert die modifizierte Reststrahlanordnung nicht direkt die Eigenfrequenzen, übrigens ebensowenig wie die „normale" Methode. Durch Kombination der Fälle 1a und 1b bzw. durch 1c ist aber die angenäherte Bestimmung von Eigenfrequenzen leicht möglich[1]).

Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse diene Fig. 2, in der das Reflexionsvermögen einer alkoholischen Fuchsinlösung als Funktion der Wellenlänge aufgetragen worden ist. Das Reflexionsvermögen wurde aus $R = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0}\right)^2$ berechnet für die Reflexion an den Grenzen Fuchsin—Luft (R_0), Fuchsin—Glas (R_1), Fuchsin—Wasser (R_2) und Fuchsin—Alkohol (R_3). R_1 entspricht der Fig. 1b, R_2 der Fig. 1a, R_3 der Fig. 1c. Das Maximum von n_1 liegt bei 570 mμ, das Minimum bei 474 mμ. Die

[1]) Messungen des Reflexionsvermögens nach nur einmaliger Reflexion an der Grenzfläche Substanz—Luft siehe A. H. Pfund, Phys. Rev. **32**, 39, 1928; P. R. Gleason, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 551, 1929 und Proc. Amer. Acad. **64**, 92, 1930 und R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **57**, 145, 1929.

Reflexionsmaxima sind hiergegen bei den Kurven R_1, R_2 und R_3 wegen der Dispersion von n_0 etwas verschoben.

Durch die Überdeckung mit den gewählten Substanzen wird also die Selektivität der Reflexionskurven erhöht, die Gesamtintensität aber stark herabgesetzt, so daß die Kurven mit willkürlichen Zahlenfaktoren multipliziert werden mußten, um vergleichbar gezeichnet werden zu können. Für die Versuchstechnik folgt hieraus die Notwendigkeit der Benutzung einer integrierenden Methode, z. B., wie es hier geschah, der photographischen Intensitätsmessung, die die geringe Intensität durch längere Belichtungszeit auszugleichen gestattet.

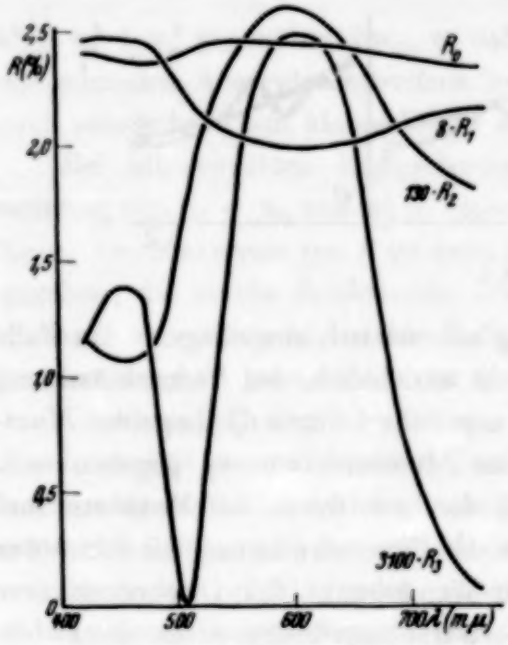


Fig. 2. Reflexion von Fuchsin.

2. Experimentelles. Nach Vorversuchen, die die Richtigkeit der obigen Überlegungen zeigten, wurde für die quantitativen Untersuchungen die folgende Anordnung benutzt:

Im sichtbaren Gebiet wurde als Lichtquelle eine Kohlebogenlampe von E. Leitz-Wetzlar (65 Volt, 20 Amp.) benutzt; sie lieferte ein kontinuierliches Spektrum bis etwa 380 mμ.

Im Ultraviolett ergab der Al-Funke unter Wasser ein hinreichend intensives kontinuierliches Spektrum, das bis 230 mμ reichte. Die Elektroden bestanden aus 3 mm starkem Al-Draht, die in ein Gehäuse eingebaut waren, welches dauernd von Wasser durchflossen war. Es besaß zwei Fenster zum Durchtritt des Lichtes, das eine aus Quarz, das andere aus Glas zur Kontrollbeobachtung. Die Elektroden konnten von außen nachgeschraubt werden, um die nötige Entfernung (2 mm Elektrodenabstand) aufrechtzuerhalten. Die richtige Lage des Funkens wurde dadurch kontrolliert, daß dieser mittels einer Linse auf eine Marke abgebildet wurde. Zum Betrieb der Funkenstrecke diente die von v. Angerer und Joos[1]) angegebene Schaltung. Die Belichtung konnte ohne Störung auf 1 bis 2 Stunden ausgedehnt werden.

Fig. 3 und 4 zeigen den Strahlengang zur Aufnahme der Reststrahlspektren, und zwar Fig. 3 nach der normalen Methode, Fig. 4 nach der

[1]) E. v. Angerer u. G. Joos, Ann. d. Phys. **74**, 743, 1924.

modifizierten Methode. Im wesentlichen ist dies auch die Anordnung von Flatow. Dabei bedeuten B die Lichtquelle, S_1—S_3 Magnaliumplanspiegel, L Quarzlinsen, Sp einen Spektrographen, und zwar für das Sichtbare mit Glasoptik, für das Ultraviolett mit Quarzoptik (Öffnungsverhältnis 1 : 5). F ist die reflektierende Flüssigkeit, P eine Glas- bzw. Quarzplatte, die mit einer Silberschicht bedeckt war, in der bei a und b Lücken zum Durchtritt der Strahlung offengelassen wurden. Zur Vermeidung störender Reflexe wurden sie auf der Außenseite mit schwarzem Lack überzogen. Wegen der geringen visuellen Intensität des reflektierten Lichtes wurde zur Justierung die Flüssigkeit durch Quecksilber ersetzt.

Die Aufnahmen wurden meist mit Agfa-Extrarapid-Platten gemacht. Nur bei Fuchsin wurden sie für Rot sensibilisiert [nach H. George[1])]. Während für die Reflexion an Luft Expositionszeiten von einigen Sekunden im Sichtbaren, einigen Minuten im Ultraviolett genügten, verlangten die Reflexionsmessungen nach der modifizierten Reststrahlmethode längere Belichtungszeiten (bis 30 sec im Sichtbaren, bis $1^1/_2$ Stunden im Ultraviolett).

Fig. 3.

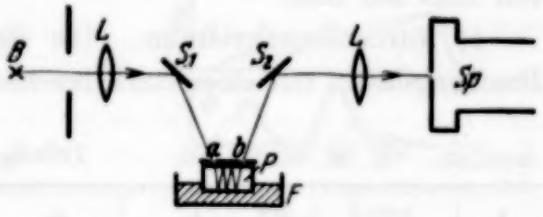


Fig. 4.

Die Spektrogramme wurden mit Hilfe einer Rubidiumzelle ausphotometriert. In den weiter unten dargestellten Kurven ist das Reflexionsvermögen in willkürlichen Einheiten (wegen der verschiedenen Belichtungszeit bei freier und bei reflektierter Strahlung) als Funktion der Wellenlänge aufgetragen.

3. Ergebnisse. a) Fuchsinlösungen. Fig. 5 zeigt das Ergebnis der Messungen für eine alkoholische Lösung von Fuchsin bei Reflexion an Luft bzw. Glas, Fig. 6 dasselbe für eine Lösung in Anilin. Bei der alkoholischen Lösung liegt nach Ausweis der Tabelle 1 der Fall der Fig. 1 b vor, für die Lösung in Anilin der Fall der Fig. 1 a. Das Minimum der Reflexionskurve Fuchsin—Luft ist auf die Unempfindlichkeit der photographischen Platte

[1]) H. George, Dissertation Leipzig 1913.

an dieser Stelle zurückzuführen[1]). In Fig. 7 ist eine Aufnahme der verschiedenen Reflexionsspektren reproduziert (dreimalige Reflexion).

Die Zahlen in den Spalten R_1, R_2, R'_1, R'_2 geben die Werte für das Reflexionsvermögen nach dreimaliger Reflexion in willkürlichen Einheiten

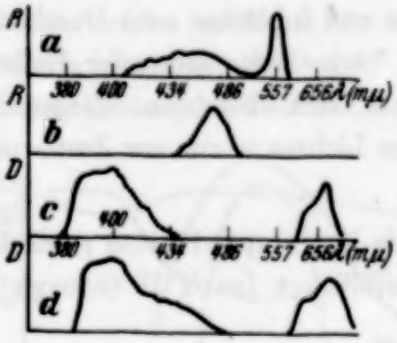


Fig. 5.
Fuchsin, Lösung in Alkohol.
a) Reflexion in Luft.
b) „ „ Glas.
c) Durchlässigkeit (5% Lösung).
d) „ (1% Lösung).

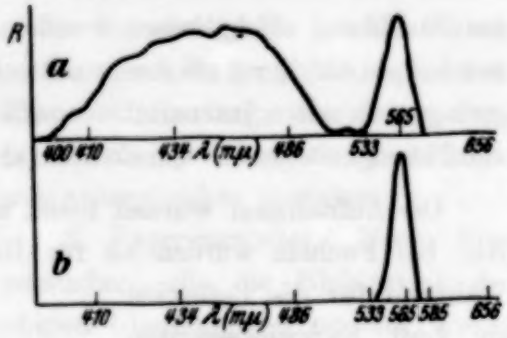


Fig. 6.
Fuchsin, Lösung in Anilin.
a) Reflexion in Luft.
b) „ „ Glas.

an. Man erkennt die starke Steigerung der Selektivität bei dem Übergang von Luft auf Glas.

b) Nitrosodimethylanilin. Die Substanz wurde wegen des hohen Brechungsindex mit einer stark brechenden Glasplatte ($n_0 = 1{,}788$) über-

Tabelle 1.

λ (mμ)	n_1	n_0 (Glas)	R_1 gegen Luft	R_2 gegen Glas	λ	n_1	R'_1 gegen Luft	R'_2 gegen Glas
689	1,3651	1,5310	1,36	3,55	620	1,67	2,50	7,0
652	1,3682	1,5320	1,41	3,24	589	1,78	3,45	40,0
589	1,3710	1,5346	1,47	3,19	582	1,72	3,45	40,0
565	1,3712	1,5357	1,48	3,29	573	1,69	2,85	10,0
543	1,3706	1,5371	1,46	3,52	558	1,65	2,18	1,7
527	1,3698	1,5383	1,44	3,77	544	1,62	1,76	0,3
517	1,3690	1,5390	1,43	3,99	530	1,59	1,40	0,02
486	1,3632	1,5415	1,32	5,35	515	1,57	1,18	0
473	1,3626	1,5428	1,30	5,70	502	1,55	1,00	0
431	1,3661	1,5460	1,37	5,58	486	1,54	0,92	0
					472	1,54	0,92	0
					461	1,56	1,10	0
					450	1,57	1,18	0
alkoholische Lösung					Lösung in Anilin			

[1]) Obwohl die Kurve für das Reflexionsvermögen die Plattenempfindlichkeit nicht mehr enthalten soll, macht sich diese hier deshalb doch bemerkbar, weil die Intensität unterhalb des Schwellenwertes liegt.

deckt. Das Ergebnis der Messungen zeigt in derselben Weise wie oben Fig. 8 (drei Reflexionen an Glas, zwei an Luft).

c) Die Ergebnisse der Messungen an Furfurol [$C_4H_3(COH)O$], Methylenjodid (CH_2J_2), Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$), Benzaldehyd (C_6H_5CHO) und Acetophenon ($C_6H_5COCH_3$) zeigen keine Besonderheit. Nach zwei-

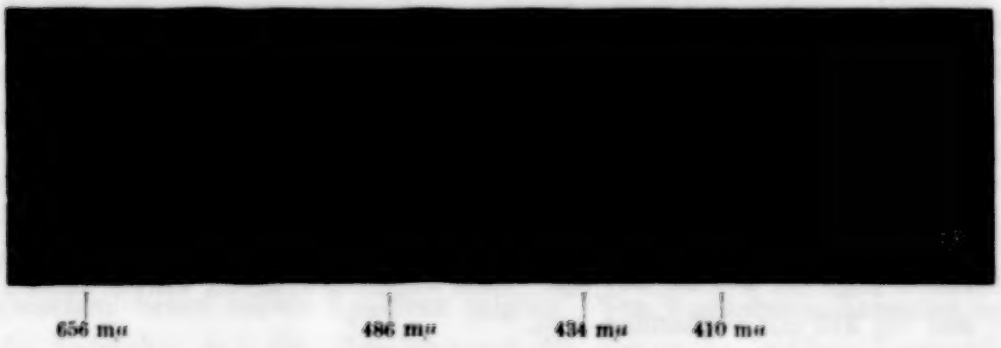


Fig. 7. Reflexion von Fuchsinlösungen.
a) Lösung in Alkohol, Reflexion in Glas, 5 sec Belichtungszeit
b) „ „ „ „ „ Luft, 2 „ „
c) „ „ Anilin „ „ Glas, 10 „ „
d) „ „ „ „ „ Luft, 2 „ „

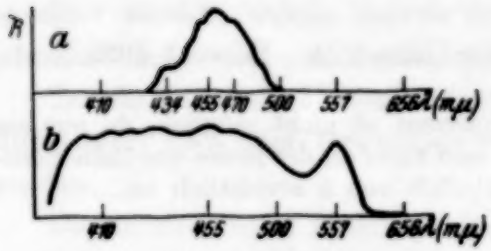


Fig. 8. Nitrosodimethylanilin.
a) Reflexion in Glas ($n_0 = 1{,}78$).
b) „ „ Luft.

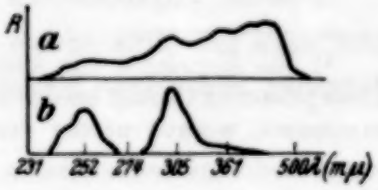


Fig. 9. Anilin.
a) Reflexion in Luft.
b) „ „ Quarz.

maliger Reflexion am Quarz treten Maxima auf bzw. bei 290, 355, 280, 255 und 250 mμ. Die Eigenschwingungen dürften jedesmal bei etwas kürzeren Wellenlängen liegen.

Dispersionsmessungen von K. Feussner[1]) lassen für Nitrobenzol erkennen, daß das Maximum von n jedenfalls unterhalb von 300 mμ liegt. Für Acetophenon kann man aus der Dispersionskurve auf eine Eigenschwingung zwischen 240 und 260 mμ schließen. Weiter berechnet Feussner aus seinen Dispersionsmessungen eine starke Eigenschwingung von Benzaldehyd bei etwa 240 mμ, was mit den vorliegenden Messungen unter Berücksichtigung der Verschiebung zwischen Eigenfrequenz und Reflexionsmaximum gut vereinbar ist. Übrigens ist bei diesen Substanzen

[1]) K. Feussner, ZS. f. Phys. **45**, 689, 1927.

k nicht mehr gegen $n_1 - n_0$ zu vernachlässigen, so daß das Reflexionsmaximum nicht nur durch das Maximum von $n_1 - n_0$ bestimmt ist, was die Bestimmung der Eigenfrequenzen aus Reflexionsmessungen hier verhältnismäßig unsicher macht.

d) Anilin ($C_6H_5NH_2$) zeigt nach zweimaliger Reflexion an Quarz zwei Maxima, wovon das kurzwellige bei kürzerer Belichtungszeit noch nicht auftrat. Die beiden Maxima liegen bei etwa 300 und 250 mμ (Fig. 9). Das Absorptionsmaximum liegt bei 270 bis 280 mμ, bei einer verdünnten alkoholischen Lösung von Anilin. Wir haben hier den Fall der Fig. 1c vor uns; die Eigenschwingung ist daher bei etwa 275 mμ anzunehmen[1]).

Auch bei Chinolin (C_9H_7N) zeigen sich nach dreimaliger Reflexion an Quarz zwei Reflexionsmaxima bei 310 und 240 mμ. Das Absorptionsmaximum liegt bei 250 bis 260 mμ. Eine Eigenschwingung dürfte danach bei 260 bis 270 mμ vorhanden sein.

e) Jodbenzol (C_6H_5J) ergab auch nach mehrmaliger Reflexion an Quarz keine positiven Ergebnisse. Hier wären erst bei Überdeckung mit Kalkspat, dessen Brechungsindex dem des Jodbenzols näher kommt, Reflexionsmaxima zu erwarten.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1932.

---

[1]) Die Annahme von zwei Eigenfrequenzen ist nicht möglich, da nur *ein* Absorptionsmaximum beobachtet wurde, und zwar an der Stelle des Reflexions*minimums*, woraus wieder der geringe Einfluß von k ersichtlich ist.

Zu den Spektren der Edelgase. II[1]).

Von **Ebbe Rasmussen** in Kopenhagen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1932.)

Das Bogenspektrum des Argons ist durch neue Terme ergänzt worden, wodurch die Abweichungen der *d*-Terme von einer Ritzformel in Relation zu den entsprechenden Abweichungen im Krypton- und Xenonspektrum gesetzt werden konnten.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[2]) wurde über einige Ergänzungen zu den Spektren des Kryptons und Xenons berichtet, wodurch festgestellt wurde, daß die eigentümlichen Abweichungen von einer Ritzformel, welche für die *d*-Terme stattfinden, weitgehende Ähnlichkeiten zwischen diesen beiden Spektren zeigten. Von besonderem Interesse war die Tatsache, daß die Abweichungen für Xenon bei solchen Laufzahlen stattfinden, die zwei Einheiten niedriger sind als die entsprechenden Abweichungen für Krypton.

In dieser Arbeit soll nun über einige Ergänzungen zum Argonspektrum berichtet werden, welche mittels derselben experimentellen Bedingungen gefunden sind, welche in I mitgeteilt wurden.

Tabelle 1 enthält 67 eingeordnete Linien, welche zum Teil auch von Meissner[3]) (*M*) oder Gremmer[4]) (*G*) beobachtet aber nicht gedeutet wurden.

Die meisten dieser Linien gehören den Bergmannserien an, über deren Entdeckung in einer vorläufigen Mitteilung[5]) berichtet wurde. Seit dieser Mitteilung sind viele dieser Linien genauer gemessen.

Die Bergmannserien sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Durch die Bergmannserien wurden die sonst nicht bekannten Terme $3\,d_6$, $3\,d_5$, $3\,d_3$, $3\,d_4$ und $3\,d'_4$ als Grenzterme bestimmt.

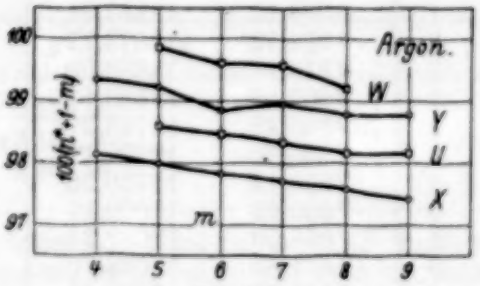


Fig. 1.

Der Verlauf der hierdurch erweiterten *f*-Termfolgen ist in Fig. 1 dargestellt, wo die neuen Terme durch kleine Quadrate gekennzeichnet sind.

---

[1]) Auszug aus einer Kopenhagener Dissertation.
[2]) E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **73**, 779, 1932. Im folgenden als I zitiert.
[3]) K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **40**, 839, 1927.
[4]) W. Gremmer, ZS. f. Phys. **50**, 716, 1928.
[5]) E. Rasmussen, Naturwissenschaften **18**, 1112, 1930.

Tabelle 1.

J	λ	ν	Kombination	$\nu_{ber.}$	Beobachter
3	10683,4	9357,8	$2\,p_8 - 2\,s_2$		
5	10675,18	9364,95	$2\,p_{10} - 2\,s_5$		
5	10506,83	9515,00	$3\,d_3 - 4\,Z$		
5	10478,15	9541,05	$2\,p_{10} - 2\,s_4$		
8	10470,1	9548,40	$1\,s_3 - 2\,p_{10}$	9548,38	
3	10332,29	9675,75	$3\,d_4 - 5\,U$		
1	10308,25	9698,30	$3\,d_4 - 5\,W$		*R*
2	10162,63	9837,30	$3\,d_5 - 4\,Z$		
2	10068,09	9929,65	$2\,p_1 - 4\,d_3$	9928,76	
5	10051,15	9946,50	$3\,d'_4 - 5\,U$		
2	10028,65	9968,70	$3\,d'_4 - 5\,W$		
2	9478,11	10547,74	$3\,d_3 - 5\,X$		
3	9458,96	10569,09	$3\,d_3 - 5\,Y$		*G*
10	9291,62	10759,43	$2\,p_{10} - 2\,s_3$		*M*
3	9198,58	10868,26	$3\,d_5 - 5\,X$		*G*
10	9194,60	10872,96	$2\,p_{10} - 2\,s_2$		*M*
1	9180,07	10890,18	$3\,d_5 - 5\,Y$		
2	9073,32	11018,28	$3\,d_6 - 5\,X$		*G*
2	9066,79	11026,21	$3\,d_4 - 6\,U$		
1	9057,29	11037,80	$3\,d_4 - 6\,W$		
5	8849,44	11297,05	$3\,d'_4 - 6\,U$		*M*
2	8840,27	11308,75	$3\,d'_4 - 6\,W$		*G*
3	8443,47	11840,22	$3\,d_4 - 7\,U$		
2	8437,78	11848,21	$3\,d_4 - 7\,W$		*R*
3	8399,36	11902,40	$3\,d_3 - 6\,X$		
5	8392,27	11912,43	$3\,d_3 - 6\,Y$		
5	8332,25	11998,26	$3\,d_3 - 5\,Z$		*G*
5	8255,11	12110,40	$3\,d'_4 - 7\,U$		
3	8249,71	12118,31	$3\,d'_4 - 7\,W$		*R*
5	8178,91	12223,22	$3\,d_5 - 6\,X$		
3	8171,99	12233,57	$3\,d_5 - 6\,Y$		*G*
4	8143,59	12276,20			
1	8083,22	12367,91	$3\,d_4 - 8\,U$		*R*
3	8079,72	12373,27	$3\,d_6 - 6\,X$		
3	7910,43	12638,09	$3\,d'_4 - 8\,U$		*G*
1	7907,59	12642,58	$3\,d'_4 - 8\,W$		
1	7860,48	12718,37	$3\,d_3 - 7\,X$		
2	7855,70	12726,11	$3\,d_3 - 7\,Y$		*M*
1	7853,17	12730,20	$3\,d_4 - 9\,U$		*R*
0	7690,09	13000,17	$3\,d'_4 - 9\,U$		
1	7666,99	13039,34	$3\,d_5 - 7\,X$		*M*
0	7661,85	13048,10	$3\,d_5 - 7\,Y$		*R*
1	7579,73	13189,45	$3\,d_6 - 7\,X$		*M*
0	7543,96	13252,04	$3\,d_3 - 8\,Y$		*G*
1	7491,88	13344,10	$3\,d_3 - 6\,Z$		*R*
0	7368,08	13568,32	$3\,d_5 - 8\,X$		
0	7343,51	13613,72	$3\,d_3 - 9\,Y$		*M*
0	7176,34	13930,85	$3\,d_5 - 9\,X$		
0	7042,77	14195,06	$3\,d_5 - 10\,X$		*G*
4	6668,27	14992,48	$2\,p_3 - 5\,d''_1$	14992,48	
2	6623,78	15092,96	$2\,p_1 - 5\,s'_1$	15092,79	*R*
2	6222,61	16065,99	$2\,p_1 - 7\,d_2$	16065,72	
1	5781,55	17291,61	$2\,p_2 - 7\,d_2$	17291,93	

J	λ	ν	Kombination	$\nu_{ber.}$	Beobachter
0	5744,65	17402,69	$2\,p_3 - 7\,d_1''$	17402,26	R
2	5449,31	18345,80	$2\,p_9 - 6\,d_3$	18345,80	
3	5356,49	18663,76	$2\,p_2 - 11\,d_3$		
0	5033,39	19861,80	$2\,p_6 - 11\,d_5$		
0	5018,12	19922,24	$2\,p_6 - 11\,d_3$		
0	4982,41	20065,03	$2\,p_6 - 12\,d_3$		
0	4980,55	20072,52	$2\,p_7 - 11\,d_3$		
0	4979,89	20075,18	$2\,p_7 - 11\,d_1''$		M
0	4953,22	20183,27	$2\,p_6 - 13\,d_3$		
0	4942,81	20225,64	$2\,p_7 - 12\,d_1''$		
6	4544,746	21997,39	$2\,p_{10} - 11\,d_5$		
2	4505,16	22190,57	$2\,p_{10} - 12\,d_5$		
3	4480,87	22310,85	$2\,p_{10} - 13\,d_5$		
3	4479,31	22318,63	$2\,p_{10} - 13\,d_3$		

Die übrigen Linien der Tabelle 1 gehören den Nebenserien an, welche dadurch erweitert und korrigiert wurden. Die wichtigsten dieser Ergänzungen sollen hier näher erwähnt werden.

Zuerst mag die Hauptserienlinie $10470 = 1\,s_3 - 2\,p_{10}$ genannt werden, welche die von Meissner gebrauchte Linie 10640 ersetzt. Wegen ihrer Intensität ist diese neue Linie als Wellenlängennormal verwendbar.

Die stärksten der übrigen ultraroten Linien konnten als $2\,p - 2\,s$ gedeutet werden, wodurch die Terme $2\,s_2$, $2\,s_3$, $2\,s_4$ und $2\,s_5$ bestimmt

Tabelle 2.

Serien $m\,X$. Grenzen: $\begin{cases} 3\,d_6 = 15\,443{,}52, \\ 3\,d_5 = 15\,293{,}43, \end{cases}$ $3\,d_3 = 14\,972{,}36.$

m		4	5	6	7	8	9	10
$3\,d_6\,X$	λ		9 073,32	8 079,72	7 579,73			
	ν		11 018,28	12 373,27	13 189,45			
	$m\,X$		4 425,24	3 070,25	2 254,07			
$3\,d_5\,X$	λ		9 198,58	8 178,91	7 666,99	7 368,68	7 176,34	7 042,77
	ν		10 868,26	12 223,22	13 039,34	13 568,32	13 930,85	14 195,06
	$m\,X$		4 425,17	3 070,21	2 254,09	1 725,11	1 362,58	1 098,37
$3\,d_3\,X$	λ		9 478,11	8 399,36	7 860,48			
	ν		10 547,74	11 902,40	12 718,37			
	$m\,X$		4 424,62	3 069,96	2 253,99			
$m\,X$		6922,91	4425,09	3070,31	2254,16	1725,03	1362,58	1098,37
n^*		3,9813	4,9798	5,9784	6,9772	7,9758	8,9742	9,9912

Serien $m\,Y$. Grenzen: $\begin{cases} 3\,d_5 = 15\,293{,}43, \\ 3\,d_3 = 14\,972{,}36. \end{cases}$

m		4	5	6	7	8	9	10
$3\,d_5\,Y$	λ		9 180,07	8 171,99	7 661,85			
	ν		10 890,18	12 233,57	13 048,10			
	$m\,Y$		4 403,25	3 059,86	2 245,33			
$3\,d_3\,Y$	λ		9 458,96	8 392,27	7 855,70	7 543,96	7 343,51	
	ν		10 569,09	11 912,43	12 726,11	13 252,04	13 613,72	
	$m\,Y$		4 403,27	3 059,93	2 246,25	1 720,32	1 358,64	
$m\,Y$		6881,55	4403,25	3059,85	2246,15	1719,90	1358,49	
n^*		3,9933	4,9921	5,9886	6,9896	7,9877	8,9876	

Serien $m\,U$. Grenzen: $3\,d'_4 = 14360{,}70$, $3\,d_4 = 14090{,}28$.

m		4	5	6	7	8	9	10
$3\,d'_4\,U$	λ		10 051,15	8 849,44	8 255,11	7 910,43	7 690,09	
	ν		9 946,50	11 297,05	12 110,40	12 638,09	13 000,17	
	$m\,U$		4 414,20	3 063,65	2 250,30	1 722,61	1 360,53	
$3\,d_4\,U$	λ		10 332,29	9 066,79	8 443,47	8 083,22	7 853,17	
	ν		9 675,75	11 026,21	11 840,22	12 367,91	12 730,2	
	$m\,U$		4 414,53	3 064,07	2 250,06	1 722,37	1 360,1	
$m\,U$			4414,36	3063,86	2250,18	1722,49	1360,3	
n^*			4,9859	5,9847	6,9834	7,9817	8,9816	

Serien $m\,W$. Grenzen: $3\,d'_4 = 14360{,}70$, $3\,d_4 = 14090{,}28$.

m		4	5	6	7	8	9	10
$3\,d'_4\,W$	λ		10 028,65	8 840,27	8 249,71	7 907,59		
	ν		9 968,70	11 308,75	12 118,31	12 642,58		
	$m\,W$		4 392,00	3 051,95	2 242,39	1 718,12		
$3\,d_4\,W$	λ		10 308,25	9 057,29	8 437,78			
	ν		9 698,30	11 037,80	11 848,21			
	$m\,W$		4 391,98	3 052,48	2 242,07			
$m\,W$			4391,99	3052,22	2242,23	1718,12		
n^*			4,9986	5,9961	6,9957	7,9919		

Serien mZ. Grenzen: $3\,d_5 = 15293{,}43$, $3\,d_3 = 14972{,}36$.

m		4	5	6	7	8	9	10
$3\,d_5\,Z$	λ	10 162,65						
	ν	9 837,30						
	mZ	5 456,13						
$3\,d_3\,Z$	λ	10 506,83	8 332,25	7 491,88				
	ν	9 515,00	11 998,26	13 344,10				
	mZ	5 457,36	2 974,10	1 628,26				
mZ		5456,96	2974,22	1628,26				
n^*		3,9937	4,9956	5,9966				

wurden, die drei letzten jedoch nur vermittelst je einer Kombination. Die Intensitäten und die n^*-Werte sprechen aber sehr für die Richtigkeit dieser Einordnung.

In der sonst sehr vollständigen Termanalyse von Meissner fehlen die Terme $6\,d_3$ und $8\,d_3$, mit welchen man starke Kombinationen erwarten würde. Aus dem Verlauf der übrigen d-Termreihen in Argon sieht man, daß große Abweichungen gerade an den Laufzahlen $m = 6$ und 8 stattfinden. In Analogie mit den übrigen Edelgasen würde man erwarten, daß die Terme $6\,d_3$ und $8\,d_3$ noch größere Abweichungen zeigen. In Meissners Termtafel befinden sich nun zwei nicht eingeordnete Terme 3296 und 1825, welche mit Rücksicht auf die Größe als verwendbar erschienen. Diese Terme hatten aber $j = 1$, während die Termreihe $m\,d_3$ $j = 2$ hat.

Es gelang jedoch, eine befriedigende Zuordnung zu erreichen, weil die genannten Terme mit Rücksicht auf die j-Werte besser wie $5\,s_1'$ und $6\,s_1'$ gedeutet werden konnten als die zwei Terme 3302 und 1828, welche Meissner auf diese Stellen eingesetzt hat. Dadurch wurden die zwei letztgenannten Terme frei und konnten dann als $6\,d_3$ und $8\,d_3$ gedeutet werden. Die Deutung $6\,d_3 = 3302$ konnte außerdem durch die neue Linie $5449{,}31 = 2\,p_9 - 6\,d_3$ bestätigt werden, wodurch der Wert $j = 2$ festgelegt ist. Weiter müssen wahrscheinlich die Terme $10\,d_3$ und $7\,s_1''$ vertauscht werden. Die j-Werte sind freilich für die beiden Termreihen $m\,d_3$ und $m\,s_1''$ $j = 2$, aber der Term 1204 scheint zu starke Kombinationen zu haben, um $7\,s_1''$ zu sein. Die Termreihe $m\,d_3$ konnte außerdem um noch drei neue Glieder verlängert werden, nämlich für $m = 11$, 12 und 13. Ebenso konnten die Termserien $m\,d_1''$ um zwei Glieder und $m\,d_5$ um drei Glieder erweitert werden. Mehrere von diesen Termen sind allerdings nur durch je eine

Kombination festgelegt; deshalb sind weitere Untersuchungen erwünscht. Der Term 830, der von Meissner als $12\,d_5$ angesehen ist, muß nun als $12\,d_6$ gedeutet werden.

Alle neu gefundenen Terme sind in Tabelle 3 zusammengestellt, während die Umordnungen bereits bekannter Terme in Tabelle 4 zu finden sind.

Tabelle 3.

Termsymbol	j	Termwert	n^*	Bemerkung
$3\,d_6$	0	15443,52	2,6656	
$3\,d_5$	1	15293,43	2,6787	M : 15285,8
$3\,d_3$	2	14972,36	2,7073	
$3\,d'_4$	4	14360,70	2,7643	M : 14362,0
$3\,d_4$	3	14090,28	2,7907	
$2\,s_5$	2	13644,42	2,8359	
$2\,s_4$	1	13468,32	2,8544	M : 13463,6
$2\,s_3$	0	12249,94	2,8330	
$2\,s_2$	1	12136,41	2,8448	M : 12128,2
$5\,U$	4	4414,36	4,9859	
$6\,U$	4	3063,86	5,9847	
$7\,U$	4	2250,18	6,9834	
$8\,U$	4	1722,49	7,9817	
$9\,U$	4	1360,30	8,9816	
$5\,W$	3	4391,99	4,9986	
$6\,W$	3	3052,22	5,9961	
$7\,W$	3	2242,23	6,9957	
$8\,W$	3	1718,12	7,9919	
$11\,d_5$	1	1011,98	10,4133	2 Komb.
$11\,d_3$	3	951,68	10,7381	3 „
$11\,d''_1$		949,02	10,7532	1 „
$12\,d_5$		818,80	11,5767	1 „
$12\,d_3$		808,88	11,6475	1 „
$12\,d''_1$		798,56	11,7225	1 „
$13\,d_5$		698,52	12,5339	1 „
$13\,d_3$		690,69	12,6047	2 „

Tabelle 4.

Term	j	Deutung nach Meissner	Neue Deutung	Term + 1423,20	n^*
3302,90	2	$5\,s'_1$	$6\,d_3$	—	5,7640
3296,04	1	—	$5\,s'_1$	4719,24	4,8221
1828,46	1 oder 2	$6\,s'_1$	$8\,d_3$	—	7,7470
1825,33	1	—	$6\,s'_1$	3248,53	5,8121
1204,89	2	$7\,s''_1$	$10\,d_3$	—	9,5433
1178,80	2	$10\,d_3$	$7\,s''_1$	2602,00	6,4941
830,17	—	$12\,d_5$	$12\,d_6$	—	11,4972

Fig. 2 ist eine der üblichen Termdiagramme für die d-Terme, wo die neuen Terme durch kleine Quadrate gekennzeichnet sind. Aus Fig. 2 geht hervor, daß die neuen Terme sehr gut mit dem Verlauf der früher bekannten

Termreihen übereinstimmen. So sieht man, daß die d_1'-Terme kleine Abweichungen haben, die d_1''- und d_4-Terme größere und die d_3-Terme sehr große. Ebenso haben die d_5-Terme große und die d_6-Terme kleinere Abweichungen, welche aber entgegengerichtet sind als für die übrigen d-Terme. Ganz ähnliche Verhältnisse liegen im Krypton- und Xenonspektrum vor, wie aus den Fig. 2 und 3 in I hervorgeht.

Die neue Deutung der md_3-Terme in Argon gibt zu eigentümlichen Intensitätsanomalien[1]) Anlaß, die darin bestehen, daß einige Kombinationen

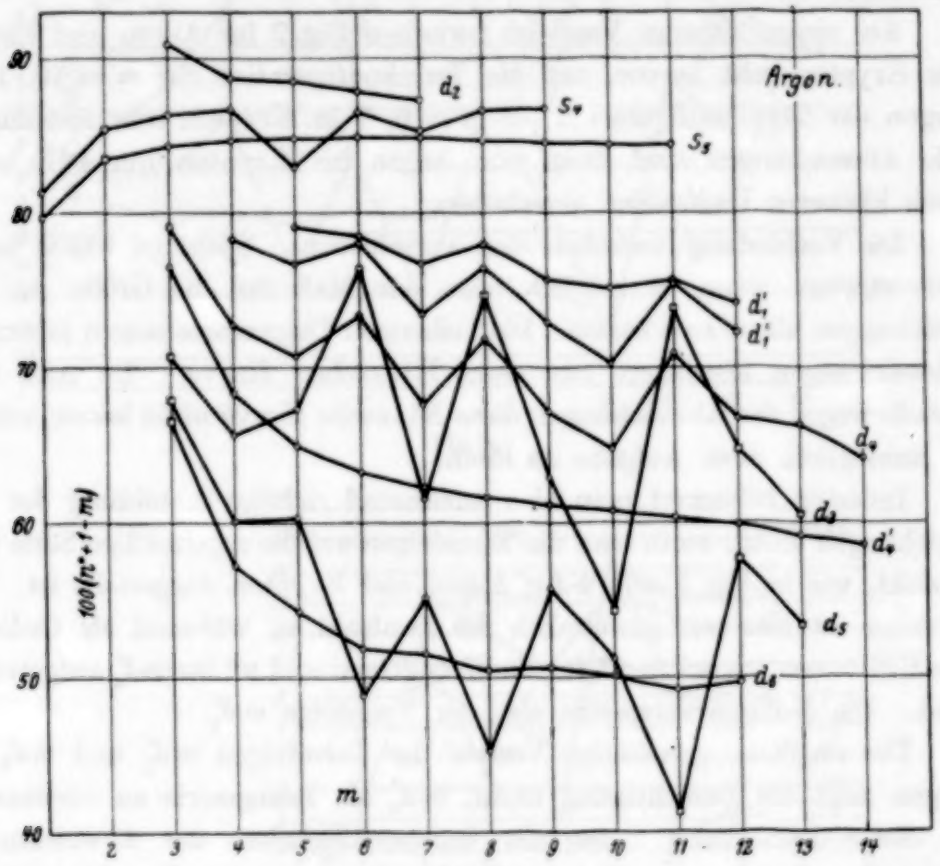


Fig. 2.

mit dem Term $6\,d_3$ schwächer sind als die entsprechenden Kombinationen mit $7\,d_3$, und weiter, daß Kombinationen mit $8\,d_3$ schwächer sind als mit $9\,d_3$. Dagegen haben die Kombinationen mit $10\,d_3$ normale Intensitäten. Besonders ins Auge fallend sind diese Anomalien, wenn man die Kombinationen mit $2\,p_{10}$ betrachtet. Diese Abweichungen von dem normalen Intensitätsabfall innerhalb einer Serie könnten vielleicht zu Zweifeln an der Richtigkeit der Einordnung Anlaß geben. Hierzu muß aber bemerkt werden, daß die

[1]) E. Rasmussen u. H. Swenson, Nature **128**, 188, 1931.

Abweichungen eine Regelmäßigkeit enthalten, die darin besteht, daß Terme mit größerem n^* als normal, — schwächer als normal kombinieren. Ganz ähnliche Anomalien liegen auch im Kryptonspektrum vor, besonders deutlich für $2\,p_{10} - 7\,d_3$. Im Xenonspektrum konnten Intensitätsanomalien nicht visuell festgestellt werden, weil die betreffenden Linien weit voneinander entfernt sind.

Es muß deshalb angenommen werden, daß die Termeinordnung richtig ist, und daß die Intensitätsanomalien im Zusammenhang mit den Termanomalien stehen.

Aus einem näheren Vergleich zwischen Fig. 2 für Argon und Fig. 2 I für Krypton geht hervor, daß die Termkonfiguration für $m = 10, 11$ in Argon der Termkonfiguration für $m = 6, 7$ in Krypton sehr ähnlich ist. Die Abweichungen sind dann von Argon bis Krypton um 4 Einheiten nach kleineren Laufzahlen verschoben.

Die Verbindung zwischen den verschiedenen Spektren würde besser hervortreten, wenn es möglich wäre, ein Maß für die Größe der Abweichungen allein zu erhalten. Die bisherigen Diagramme zeigen ja nur die Abweichungen überlagert von einer Ritzschen Kurve. Da man aber gerade wegen der Abweichungen diese Ritzsche Kurve nicht kennt, scheint es unmöglich, diese Aufgabe zu lösen.

Indessen bekommt man eine annähernd richtige Abbildung der Abweichungen allein, wenn man die Termfolgen auf die regelmäßige Serie $m\,d_4'$ bezieht, wie in Fig. 3 und 4 für Argon und Krypton dargestellt ist. Die Abszisse ist hier wie gewöhnlich die Laufzahl m, während als Ordinate die Differenzen zwischen n^* für die Termfolgen und n^* für $m\,d_4'$ aufgetragen sind. Die Nullinie entspricht also der Termfolge $m\,d_4'$.

Der ungefähr geradlinige Verlauf der Termfolgen $m\,d_1'$ und $m\,d_6$ für Argon zeigt die Berechtigung dafür, $m\,d_4'$ als Bezugsserie zu verwenden. In dieser Darstellung treten die Gesetzmäßigkeiten der Abweichungen viel besser hervor als auf den früheren Diagrammen. Besonders schön ist der symmetrische Charakter für Argon bei $m = 5$ bis 9 und für Krypton bei $m = 3$ bis 5.

Die Verschiebung ähnlicher Abweichungen zwischen Argon und Krypton ist auch besonders deutlich, wenn man Fig. 3 von $m = 7$ bis 14 mit Fig. 4 von $m = 3$ bis 10 nebeneinanderhält.

Die Abweichungen im Neonspektrum[1]) scheinen nicht ganz denselben Charakter zu haben wie in den übrigen Edelgasen, obwohl einige Gleichheits-

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919.

punkte vorhanden sind. Für Neon sind auch die Abweichungen für md_1', md_1'' und md_6 die kleinsten, während md_3 und md_5 größere Abweichungen

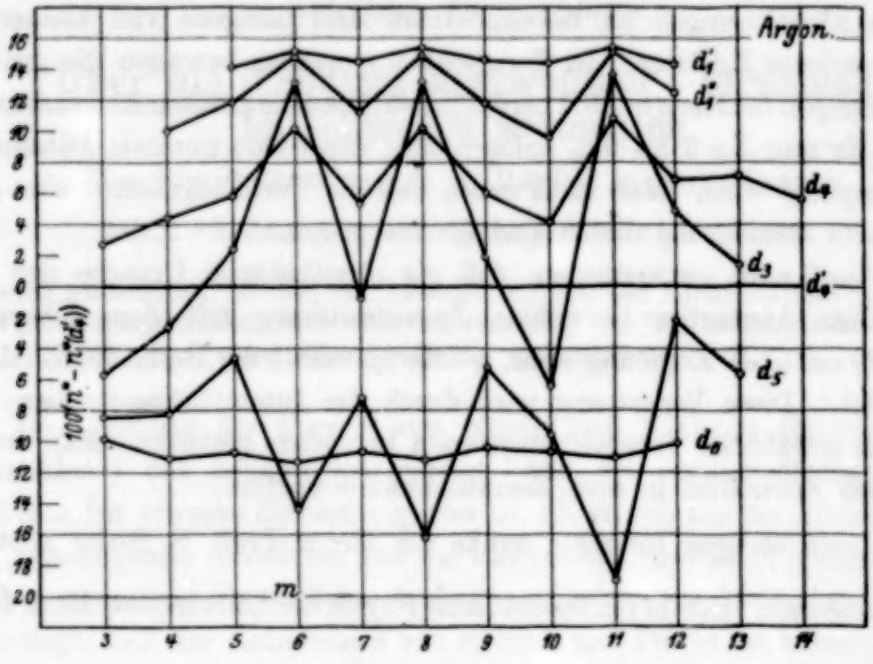


Fig. 3.

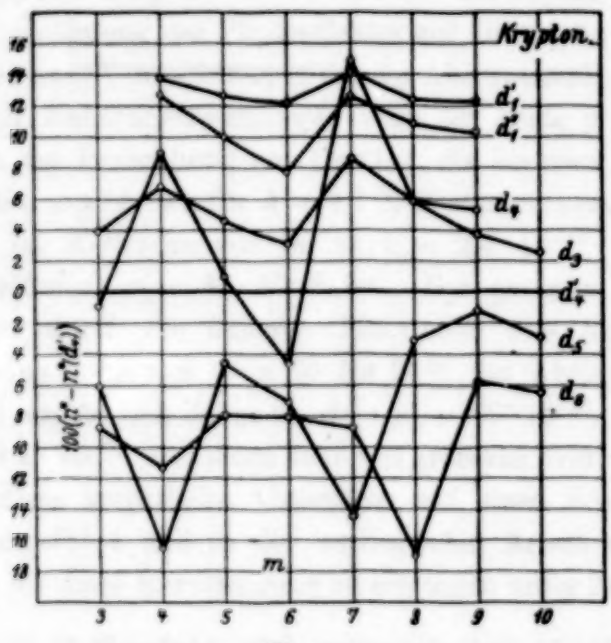


Fig. 4.

haben. Die Abweichungen gehen jedoch hier alle in derselben Richtung — sind also nicht symmetrisch. Weiter hat die Folge md_4' keine Ab-

weichungen, weil sie mit der regelmäßigen Serie md_4 nahe zusammenfällt. Die Folge md_2 dagegen hat ähnliche Abweichungen wie md_4 für die anderen Edelgase.

Die Abweichungen im Neonspektrum sind übrigens viel kleiner als für die anderen Edelgase. In Termwerten gemessen betragen die größten Abweichungen für Neon nur 0,1 bis 0,2%, während die größten Abweichungen für Ar, Kr und Xe 2 bis 3% entsprechen, wenn eine normale Ritzformel zugrundegelegt wird. Man sieht dann, daß die Termdiagramme eine sehr vergrößerte Darstellung dieser Verhältnisse geben.

Es liegt nahe zu vermuten, daß die physikalische Ursache der hier mitgeteilten Anomalien in nahem Zusammenhang mit dem Übergang von (LS)- zur (JJ)-Kopplung steht, welche innerhalb der Reihe der Edelgase stattfindet. Diese Vermutung wird durch die Intensitätsanomalien und durch die erwähnten Verschiebungsregeln besonders gestützt. Man würde dann auch Anomalien in dem Zeemaneffekt erwarten.

Für sein stetiges Interesse danke ich Herrn Prof. N. Bohr bestens.

Kopenhagen, Institut für theoretische Physik der Universität, März 1932.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Über die Streuung kurzwelliger γ-Strahlung an schweren Elementen.

Von **Lise Meitner** und **H. H. Hupfeld** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1932.)

Es wird untersucht, ob mit der Abweichung von der Klein-Nishina-Formel für den Streukoeffizienten auch eine Abweichung der Wellenlängenverteilung in der Streustrahlung verknüpft ist.

Die Prüfung der Formel von Klein und Nishina für kurzwellige γ-Strahlen[1]) hat bekanntlich gezeigt, daß der Streukoeffizient σ_e pro Elektron für schwere Elemente größer ist, als er sich aus der Formel ergibt. Die naheliegende Annahme, daß die zusätzliche Absorption lediglich durch noch vorhandene Photoeffekte bedingt sei, haben wir durch den Nachweis widerlegt, daß der Unterschied von σ_e für C und Pb für die kürzere Wellenlänge von 4,7 X-E. größer ist als für 6,7 X-E., während ein Photoeffekt natürlich den umgekehrten Gang aufweisen müßte. Inzwischen ist eine quantenmechanische Berechnung des Photoeffektes auf Grund der Diracschen Theorie von F. Sauter[2]) erschienen, in der der Absorptionskoeffizient in der K-Schale durch Näherungsrechnungen auch für harte γ-Strahlen gewonnen wird. Nach der Berechnung von Sauter, die bis zum Zinn auf etwa $\pm 10\%$ richtig ist, ergibt sich für $\lambda = 4{,}7$ X-E. der atomare Photoabsorptionskoeffizient im K-Niveau von Sn zu $\tau_a = 2{,}4 \cdot 10^{-25}$, während der atomare Streukoeffizient $\sigma_a = 62 \cdot 10^{-25}$ ist. Der gesamte atomare Schwächungskoeffizient durch die äußeren Elektronen (die Absorption in allen übrigen Niveaus kann nur etwa 20 bis 25% der Absorption im K-Niveau ausmachen) ergibt sich daher zu etwa $\mu_a = 65 \cdot 10^{-25}$, während wir dafür den Wert $79{,}4 \cdot 10^{-25}$, also einen sehr viel größeren Wert erhalten haben. Wir haben diese zusätzliche Absorption auf einen Streuprozeß der Atomkerne zurückgeführt und in der vorliegenden Arbeit versucht, einen direkten Beweis für diese Kernstreuung zu erbringen unter Zugrunde-

[1]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, Naturwissenschaften **18**, 534, 1930; Phys. ZS. **31**, 947, 1930; ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931; G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 345, 1930; **135**, 223, 1932; C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930; J. C. Jacobsen, ZS. f. Phys. **70**, 145, 1931.

[2]) F. Sauter, Ann. d. Phys. (5) **9**, 217; **11**, 454, 1931.

legung folgender Überlegungen. Die untersuchten Wellenlängen von 4,7 und 6,7 X-E. sind groß gegenüber den Kerndimensionen (10^{-12} bis 10^{-13} cm), so daß das über den Kern streichende elektromagnetische Wechselfeld der γ-Strahlung alle im Kern schwingungsfähigen Teilchen mit gleicher Intensität anregt. Da es außerdem sehr wahrscheinlich ist, daß die Eigenfrequenzen dieser Teilchen mindestens vergleichbar oder erheblich größer sind als die hier in Frage kommenden Frequenzen der γ-Strahlen, so ist zu erwarten, daß die Kernstreuung analog der Rayleighschen Lichtstreuung mit ungeänderter Frequenz erfolgt. Ihre Intensität wird davon abhängen, wie weit die eingestrahlte Frequenz von den Eigenfrequenzen der mitschwingenden Kernteilchen entfernt ist. Ihre räumliche Verteilung wird der Thomsonschen Streuungsverteilung entsprechen, also ein Minimum senkrecht zur eingestrahlten γ-Strahlung haben.

Es ist daher zu erwarten, daß bei denjenigen Substanzen, für die Abweichungen von der Klein-Nishina-Formel nachgewiesen sind, neben der von den äußeren Elektronen herrührenden Comptonstreustrahlung noch klassisch gestreute Strahlung von unveränderter Wellenlänge auftritt. Da die Comptonstreustrahlung mit wachsendem Streuwinkel schnell an Intensität abnimmt und gleichzeitig nach großen Wellenlängen verschoben wird, muß, die Richtigkeit der vorstehenden Überlegung vorausgesetzt, die an schweren Atomen z. B. unter 90^0 erzeugte Streustrahlung für den Fall, wo auch Kernstreuung vorhanden ist, einen erheblich kleineren Absorptionskoeffizienten aufweisen, als der Wellenlänge der zugehörigen Comptonstrahlung entspricht.

Wir haben in einer eingehenden Untersuchung diese Frage geprüft, und zwar an den γ-Strahlen von RaC, die durch 3 cm Pb gefiltert wurden, also einer Wellenlänge von etwa 6,9 X-E. entsprechen. Obwohl hier der Anteil der Kernstreuung in Blei geringer ist als für 4,7 X-E., wurde die RaC-γ-Strahlung gewählt, weil so sehr viel stärkere Präparate benutzt werden konnten (900 mg Ra), als für die Th C''-γ-Strahlen möglich gewesen wäre, und wir dadurch die Versuchsbedingungen sehr sauber gestalten konnten.

Die Anordnung zeigt die Fig. 1.

Die durch 3 cm Blei gefilterten γ-Strahlen durchliefen innerhalb eines großen Panzers P_1, der nach vorn aus 20 cm Blei, nach den Seiten aus 20 cm Eisen, nach rückwärts aus etwa 30 cm Eisen zusammengestellt war, einen Kanal von $2 \times 1{,}5$ cm^2 Querschnitt und 20 cm Länge. Sie trafen in 50 cm Abstand vom Präparat auf den Streustrahler *St*, dessen Querschnitt 3×3 cm^2 so gewählt war, daß er gerade etwas größer war als der

Querschnitt des γ-Strahlenbündels an dieser Stelle. Die Länge des Streustrahlers betrug 5 cm. Senkrecht zum primären Strahlengang waren beiderseits in je 43 cm Entfernung die durch Panzerplatten P_2 gut gegen Höhenstrahlung geschützten Geiger-Müller-Zählrohre Z aufgestellt, die in üblicher Weise mit Verstärkersystemen und Telephonzähler verbunden waren. Die für die Aufnahme der Absorptionskurven eingeschobenen Absorberplatten A wurden in der Mitte zwischen Streustrahler und Zähler angeordnet. Anfänglich wurden die Messungen nur mit einem Zählrohr ausgeführt. Die Verwendung der zwei symmetrisch angeordneten Zählrohre ermöglichte eine doppelt so große Strahlenausbeute, was bei der sehr geringen Intensität der Streustrahlung und der Notwendigkeit, jeden Meßpunkt mit großen Zahlen zu belegen, natürlich sehr erwünscht war.

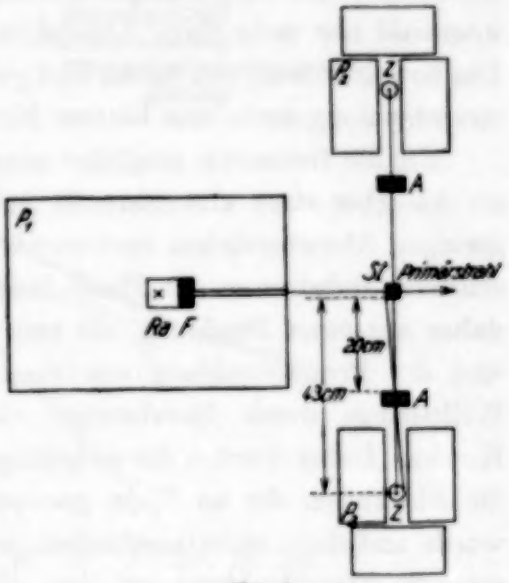


Fig. 1.

Der Öffnungswinkel zwischen Streustrahler und Zählrohr war so klein, daß nur Strahlen, die um $90 \pm 3{,}5^0$ aus dem Primärbündel gestreut waren, in die Zählrohre eintreten konnten. Da die genau um 90^0 gestreute Strahlung infolge der Comptonverschiebung eine Wellenlänge von 31,1 X-E. besitzen müßte, so erstreckte sich der Wellenlängenbereich der in den Zählrohren gemessenen Streustrahlen von $\lambda = 32{,}5$ bis 29,6 X-E. Die starke Absorption dieser Strahlen in dem Streustrahler selbst (sie werden im Mittel schon in etwa 9 mm Fe bzw. 3 mm Pb zur Hälfte absorbiert) bedingt eine gewisse Bevorzugung der kürzeren Wellenlängen innerhalb des in den Zähler gelangenden Wellenlängenbereichs. Immerhin ist es in erster Annäherung wohl sicher berechtigt, als effektive Wellenlänge das Mittel aus den Grenzen von 29,6 bis 32,5 X-E., also 31,1 X-E., anzusetzen.

Wir haben diesen Punkt aber und damit auch die Sauberkeit unserer Ausblendung noch besonders geprüft, und zwar in folgender Weise. Es wurden für die an Eisen erzeugte Streustrahlung Absorptionskurven mit Kupfer als Absorber aufgenommen. Für Eisen und eine Wellenlänge von 6 bis 7 X-E. gilt nach unseren Messungen noch die theoretische Streuformel von Klein und Nishina, also sind unter 90^0 nur die Comptonstreustrahlen

zu erwarten. Für deren mittlere Wellenlänge von 31,1 X-E. beträgt der Streukoeffizient in Kupfer $\sigma = 0{,}784\,\text{cm}^{-1}$ und der Photoabsorptionskoeffizient etwa $\tau = 0{,}02\,\text{cm}^{-1}$, also der gesamte Schwächungskoeffizient $\mu_{Cu} = 0{,}80\,\text{cm}^{-1}$. Die erhaltene Absorptionskurve, die bis etwa 10% der Anfangsintensität herab verfolgt wurde und den für eine homogene Strahlung zu erwartenden Verlauf zeigte, ergab den Wert von $\mu_{Cu} = 0{,}78\,\text{cm}^{-1}$, also eine so gute Übereinstimmung, wie sie die Verwendung einer statistischen Methode überhaupt erwarten läßt. Damit ist jedenfalls gezeigt, daß in den Zähler praktisch wirklich nur die unter 90° gestreute Streustrahlung gelangt. Wurde an Stelle des Eisenstreuers ein Bleistreuer gebracht, so ergab sich eine Kurve, die mit wachsender Absorberdicke ein allmähliches Härterwerden der Strahlung anzeigte und schon zwischen 50 und 25% der Anfangsintensität nur mehr einen Absorptionskoeffizienten von $0{,}57\,\text{cm}^{-1}$ aufwies. Das beweist schon, daß die an Blei gestreute Strahlung außer der Comptonstreustrahlung noch eine härtere Komponente enthalten muß.

Um die Geometrie möglichst einwandfrei zu halten, ist es zweckmäßig, als Absorber stark absorbierende Substanzen zu wählen, so daß man mit geringen Absorberdicken auskommt. Außerdem ist für $\lambda = 31{,}1$ X-E. in schweren Substanzen der Photoeffekt noch sehr erheblich, und man wird daher aus einer Strahlung, die sich aus der Streustrahlung von 31 X-E. und der Primärstrahlung von rund 7 X-E. zusammensetzt, die längere Wellenlänge durch Bleiabsorber viel schneller herausfiltern als durch Kupfer. Daher wurden die endgültigen Versuche so angestellt, daß einmal die Absorption der an Eisen gestreuten Strahlung in Blei aufgenommen wurde und dann unter identischen geometrischen Bedingungen die an Blei erzeugte Streustrahlung auf ihre Absorption in Blei untersucht wurde.

Daß die Comptonsche Streustrahlung in der streuenden Substanz selbst schon eine starke Absorption erfährt, zeigt der Umstand, daß die an den geometrisch gleich dimensionierten Eisen- und Bleistreuern erzeugte Streustrahlung bei der Absorberdicke Null nicht gleich stark war, sondern, wie zu erwarten, für den Eisenstreustrahler eine stärkere, und zwar zweimal größere Intensität besaß.

Für jeden Meßpunkt wurde der durch die Höhenstrahlung und sonstige spontane Ausschläge bedingte Nulleffekt (d. h. ohne Streusubstanz) sorgfältig bestimmt und in Abzug gebracht. Es wurden stets so viel Messungen ausgeführt, daß jeder Punkt der Absorptionskurven nach Abzug des Nulleffektes mit mindestens 1000 Zählungen belegt ist; trotzdem sind die einzelnen Meßpunkte gegen Ende der Kurve wegen der geringen Intensität und des relativ hohen Nulleffektes nur auf etwa 20% genau.

Die Resultate zeigen die Kurven der Fig. 2. Die Kreuze beziehen sich auf die an Eisen gestreute Strahlung, die ausgefüllten Kreise auf die an Blei erzeugte Streustrahlung. Als Ordinaten sind in willkürlichen Einheiten die Intensitäten in logarithmischem Maßstab, als Abszissen die Dicke der absorbierenden Bleischichten in Zentimeter aufgetragen. Man sieht, daß die Eisenstreustrahlung eine exponentiell verlaufende Absorptionskurve ergibt, wie sie einer einheitlichen Strahlung entspricht. Der Absorptionskoeffizient beträgt $\mu_{Pb} = 2{,}13\ cm^{-1}$.

Die Absorptionskurve der Bleistrahlung zeigt dagegen den typischen Verlauf für ein Strahlengemisch aus härteren und weicheren Komponenten.

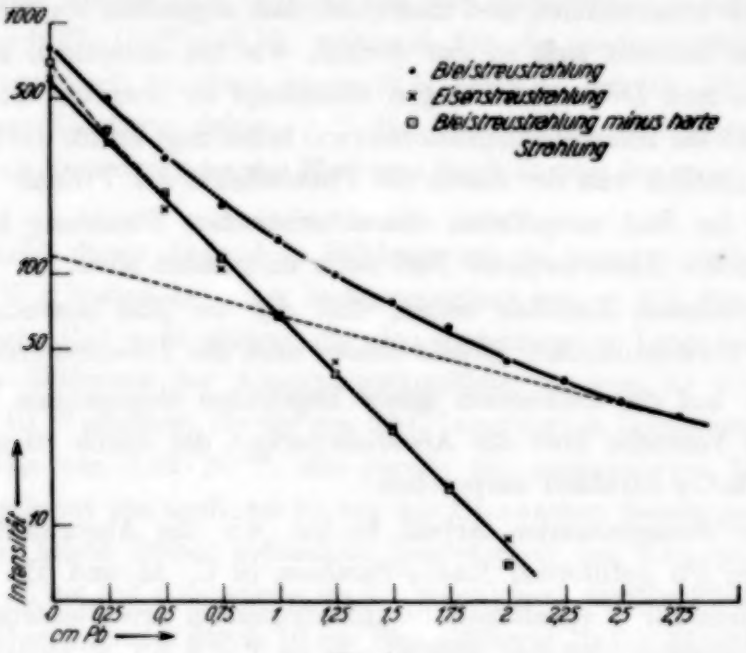


Fig. 2.

Während die Eisenstreustrahlung nach Durchlaufen von 2 cm Blei auf $^1/_{75}$ ihrer Anfangsintensität abgesunken ist, beträgt die Intensität der Bleistrahlung bei der gleichen Absorptionsdicke noch $^1/_{18}$ der anfänglichen Stärke, es muß also hier jedenfalls eine sehr viel härtere Komponente beigemischt sein.

Um nun zu prüfen, ob diese härtere Komponente mit der primären Strahlung übereinstimmt, wurde folgendermaßen verfahren. Es wurde zunächst der Absorptionskoeffizient für die durch 3 cm Blei gefilterte Primärstrahlung in derselben Weise bestimmt wie in unserer früheren Arbeit[1]) für die nach 4 cm Bleifilterung vorhandene RaC-γ-Strahlung.

[1]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, l. c.

Der Absorptionskoeffizient ergab sich zu $\mu_{Pb} = 0{,}555\ cm^{-1}$, während bei 4 cm Bleifilterung der Wert $\mu_{Pb} = 0{,}543\ cm^{-1}$ erhalten worden war.

Die beiden letzten Punkte der Bleistrahlungskurve in Fig. 1 entsprechen schon einem Absorptionskoeffizienten von $0{,}56\ cm^{-1}$. Es wurde nun durch den letzten Punkt der gemessenen Kurve eine Gerade entsprechend $\mu_{Pb} = 0{,}555\ cm^{-1}$ gelegt (gestrichelte Linie) und diese harte Komponente von der Gesamtstrahlung in Abzug gebracht. Die erhaltene Differenzkurve zeigte, abgesehen von den ersten zwei Punkten, die einem steileren Abfall entsprechen, dieselbe Neigung wie die Eisenstreustrahlkurve. Durch Gleichsetzen der Intensität bei 1 cm Absorberdicke wurden die beiden Kurven aufeinander umgerechnet, und man sieht, daß, abgesehen vom ersten Punkt, die beiden Kurven sich so gut decken, wie bei derartigen statistischen Messungen und Differenzbildungen überhaupt zu erwarten ist. Daß der erste Punkt der Bleistrahlungskurve etwas höher liegt als für die Eisenkurve, rührt vermutlich von der durch die Photoeffekte der Primär- und Streustrahlung im Blei ausgelösten charakteristischen Strahlung her, die im Zähler bei der Absorberdicke Null noch mitgezählt wird.

Die erhaltenen Resultate zeigen, daß die an Blei gestreute Strahlung neben der Comptonschen Streustrahlung noch die Primärstrahlung enthält.

Bevor auf die Diskussion dieser Ergebnisse eingegangen wird, seien noch kurz Versuche über die Absorbierbarkeit der durch 10 cm Blei gefilterten RaC-γ-Strahlen besprochen.

In der obengenannten Arbeit hatten wir die Absorbierbarkeit der durch 4 cm Pb gefilterten RaC-γ-Strahlen in C, Al und Pb untersucht und aus dem für C erhaltenen Streukoeffizienten pro Elektron $\sigma_e = 1{,}53 \cdot 10^{-25}$ die mittlere effektive Wellenlänge zu $\lambda = 6{,}7$·X-E. bestimmt. Für Al ergab sich ebenfalls $\sigma_e = 1{,}53 \cdot 10^{-25}$, während für $\lambda = 4{,}7$ X-E. der Streukoeffizient pro Elektron in Aluminium schon 7% höher liegt als für C, wobei diese Absorptionszunahme beim Al anscheinend sprunghaft erfolgt, was als eine Art selektiver Absorption der Wellenlängen von 4,7 X-E. im Aluminiumkern gedeutet werden könnte.

Die Untersuchung der Absorbierbarkeit der durch 10 cm Pb gefilterten RaC-γ-Strahlung war auch schon darum von Interesse, weil C. Y. Chao[1]) aus einer neueren Untersuchung schließt, daß der Bleikern im Wellenlängengebiet zwischen 6 und 7 X-E. eine Eigenfrequenz besitzt. Chao hat seine Versuche mit der Wellenlänge von 4,7 X-E. von ThC″ ausgeführt und durch Beobachtung unter mittleren Streuwinkeln von 18, 23, 30 und 36° sich

[1]) C. Y. Chao, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 206, 1932.

mittlere Wellenlängen von 5,9, 6,6, 7,9 und 9,3 X-E. hergestellt. Ihre Absorbierbarkeit in Pb und Al hat er in der Weise untersucht, daß er den Ionisationsstrom maß, einmal, wenn die Strahlung direkt in die Ionisationskammer eintrat, und einmal, wenn sie vorher eine Absorberschicht in Al oder Pb durchlief. Die Messungen waren außerordentlich schwierig wegen der sehr geringen Intensität der zu untersuchenden Streustrahlung. Daher konnten auch die Winkelgebiete nicht gut definiert gewählt werden, bei den kleinsten Winkeln ist der Winkel nur auf $\pm 3{,}5^0$ definiert, bei größeren ist der Winkelbereich noch größer. Die Differenzen der lediglich aus zwei Meßpunkten gewonnenen Absorptionskoeffizienten von Pb und Al für die vier mittleren Streuwinkel ergaben für 23^0 (mittleres $\lambda = 6{,}6$ X-E.) ein Minimum $= 0{,}27 \cdot 10^{-25} \pm 0{,}10$, während für die anderen Wellenlängen die Werte praktisch konstant waren $(0{,}51$ bis $0{,}57 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-25}$. Chao deutet seine Resultate dahin, daß die Wellenlänge von etwa 6,6 X-E. entweder eine Eigenfrequenz des Bleikerns darstellt oder ihn zu zertrümmern vermag.

Nun steht dieser Befund in Widerspruch zu unseren früheren Messungen[1]). Wir hatten bei einer Meßgenauigkeit von $\pm 2\%$ für die durch 4 cm gefilterte RaC-γ-Strahlung, die eine sehr intensive Linie bei 6,9 X-E. enthält, als Differenz der Absorptionskoeffizienten von Al und Pb den Wert $0{,}47 \cdot 10^{-25}$ erhalten, für die von ThC'' emittierten Linien von 4,7 X-E. eine Differenz von $0{,}42 \cdot 10^{-25}$, also gerade den umgekehrten Verlauf wie Chao. Es scheint uns auch, als ob aus den Chaoschen Messungen eher auf die von uns schon früher gefundene Unstetigkeit der Absorptionskoeffizienten im Al als auf eine solche im Pb geschlossen werden könnte.

Wir haben nun die durch 10 cm Blei gefilterte RaC-γ-Strahlung unter denselben Bedingungen untersucht wie früher die durch 4 cm gefilterte ThC''- und RaC-γ-Strahlung. Die zusätzliche Filterung durch 6 cm Pb setzt die Intensität der bei 4 cm Bleifilterung austretenden Strahlung (6,7 X-E. mittlere Wellenlänge) auf 4% herab, sie muß also eine sehr weitgehende Homogenisierung bedingen. Als Strahlenquelle diente hier natürlich ein erheblich stärkeres Präparat als bei der 4 cm-Bleifilterung.

Die Absorptionsmessungen wurden für C, Zn und Pb ausgeführt. Die Resultate sind für die Streukoeffizienten pro Elektron σ_e in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Meßgenauigkeit beträgt wieder $\pm 2\%$.

Man sieht, daß die σ_e-Werte etwas kleiner sind als bei Filterung durch 4 cm Blei. Aus dem Streukoeffizienten für C, für den die Gültigkeit der

[1]) l. c.

Klein-Nishina-Formel sicher besteht, ergibt sich die mittlere wirksame Wellenlänge zu 6,2 X-E. Nun enthält das Spektrum von RaC im kurzwelligsten Teil nach Ellis[1]) nur zwei Linien von 6,94 und 5,57 X-E. Bei 4 cm Bleifilterung hatten wir als mittlere Wellenlänge $\lambda = 6{,}7$ X-E. gefunden. Der Umstand, daß eine Filterung durch 10 cm Pb die mittlere Wellenlänge nur auf 6,2 X-E. herunterdrückt, beweist, daß die Linie von 6,94 X-E. sehr intensiv sein muß, was auch schon aus dem natürlichen β-Strahlspektrum geschlossen wurde. Die Gleichheit der Streukoeffizienten von C und Zn zeigt, daß für die beiden Linien von 6,94 und 5,57 X-E., die bei diesen Versuchen praktisch die einzig wirksamen Linien des RaC-γ-Spektrums sein dürften, die Klein-Nishina-Formel jedenfalls bis zum Zn innerhalb unserer Meßgenauigkeit gültig ist.

Tabelle 1.

Absorber	$\sigma_e \cdot 10^{25}$
C	1,46
Zn	1,45
Pb	1,87

Diskussion der Ergebnisse. Die beschriebene Untersuchung der unter 90^0 an Eisen bzw. Blei gestreuten γ-Strahlung von RaC (nach Filterung durch 3 cm Pb) hat ergeben, daß für Eisen nur die Comptonsche Streustrahlung vorhanden ist, während die an Blei erzeugte Streustrahlung neben der in Eisen gefundenen Streustrahlung auch noch die primäre, in ihrer Wellenlänge unveränderte Strahlung enthält. Die Analyse der Absorptionskurve läßt keinerlei zwischen der Compton- und der Primärwellenlänge gelegene Strahlung erkennen. Das beweist, daß das Versagen der Klein-Nishina-Formel für Pb durch eine Streuung der Strahlung am Bleikern bedingt wird in der Art, wie wir sie eingangs als Hypothese diskutiert haben. Für Eisen gilt die Klein-Nishina-Formel für die hier untersuchten Wellenlängen, und dementsprechend ist auch neben der verschobenen Comptonlinie keine unverschobene Linie vorhanden.

Es scheint danach wohl sicher, daß die kurzen Wellenlängen durch die Atomkerne gestreut werden. Berechnungen von Landau[2]) haben gezeigt, daß weder Helium- noch Wasserstoffkerne die innerhalb der schwereren Kerne für den Streuprozeß verantwortlichen schwingungsfähigen Teilchen sein können. Man muß also notgedrungen annehmen, daß die Kernelektronen

[1]) C. D. Ellis, Proc. Cambridge Phil. Soc. **32**, 369, 1924.
[2]) L. Landau, Naturwissenschaften **18**, 1112, 1930.

die Streuprozesse hervorrufen. Allerdings sprechen verschiedene Tatsachen dafür, daß den Elektronen innerhalb der Atomkerne keine individuelle Existenz mehr zugesprochen werden kann. Wenn daher hier von Kernelektronen und ihren Eigenfrequenzen die Rede ist, so ist dies nur in dem Sinne gemeint, daß es sich um Prozesse handelt, die derzeit am leichtesten zu beschreiben sind, wenn man sie auf schwingungsfähige Kernelektronen zurückführt. Die Kernstreuung muß natürlich um so stärker sein, je näher die untersuchte Wellenlänge einer Eigenfrequenz der streuenden Kernteilchen (Elektronen) liegt. Der Umstand, daß die schwereren Kerne schon bei größeren Wellenlängen Abweichungen von der Klein-Nishina-Formel zeigen als die leichteren, ist daher so zu deuten, daß die untersuchten γ-Strahlenfrequenzen den Eigenfrequenzen der streuenden Kernelektronen schwerer Elemente näher liegen als denen leichter Elemente, d. h., die schweren Atomkerne müssen loser gebundene Elektronen enthalten als die leichten. Das steht auch mit der Tatsache in Übereinstimmung, daß spontaner β-Strahlenzerfall — von Kalium und Rubidium abgesehen — nur bei schweren Kernen auftritt. Außerdem ist danach auch keinesfalls zu erwarten, daß die Kernstreuung der verschiedenen Elemente für verschiedene eingestrahlte Wellenlängen einen einfachen Gang mit der Ordnungszahl zeigt. Es kann natürlich eine Wellenlänge für einen leichten Kern einer Eigenfrequenz nahe liegen und für einen schweren Kern nicht oder umgekehrt.

Was die *Intensität* der Kernstreuung betrifft, so ist eine genauere Angabe auf Grund unserer Messungen nicht ganz einfach. Die Kurve der Fig. 2 für Blei als Streusubstanz ergibt, daß von den bei der Absorberdicke Null gezählten Quanten rund 18% von der Kernstreustrahlung herrühren. Der Zähler zählt natürlich die Zahl der gestreuten *Quanten*, aber in Abhängigkeit von ihrer Absorptionshäufigkeit in der Zählerwand (1 mm Messing) und von der Durchdringungsfähigkeit der in der Wand erzeugten Sekundärelektronen, die die für die jeweilige Wellenlänge wirksame Dicke der Zählerwand bestimmt. In erster roher Annäherung kann man annehmen, daß die Primärquanten von 6,7 X-E. und die Streuquanten von rund 31 X-E. gleich gut gezählt werden. Dagegen wird im Bleistreuer die Comptonstrahlung, wie sich berechnen läßt, rund dreimal so stark absorbiert wie die mit unveränderter Wellenlänge gestreute. Daher ist der wirkliche Anteil der Kernstreustrahlung nur 6%. Berechnet man nun unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit (Klein-Nishina-Formel für Comptonstreuung, Thomsonsche Formel für Kernstreuung), welcher Bruchteil der gesamten Streustrahlung der einen und der anderen Art bei 90^0 in den Zähler gelangt, so

ergibt sich aus den obigen Zahlen, daß für Pb und die mittlere Wellenlänge von 6,7 X-E. etwa 4% der gesamten Streustrahlung von Kernstreuung herrühren. Ein Bleikern würde danach etwa viermal soviel klassische Streuung geben als ein freies Elektron Comptonstreuung für die mittlere Wellenlänge von 6,7 X-E. liefert. Das besagt, daß von den in Blei für 6,7 X-E. gemessenen atomaren Schwächungskoeffizienten $\mu = 16{,}4 \cdot 10^{-24}$ der atomare Comptonstreukoeffizient $\sigma = 12{,}6 \cdot 10^{-24}$ ausmacht, der Kernstreukoeffizient $\sigma_K = 0{,}5 \cdot 10^{-24}$ und der atomare Photoabsorptionskoeffizient daher $\tau = 3{,}3 \cdot 10^{-24}$ beträgt.

Natürlich ist diese Schätzung recht roh, und der Umstand, daß der erhaltene Photoabsorptionskoeffizient τ mit dem von Sauter berechneten $\tau_K = 3{,}9 \cdot 10^{-24}$ angenähert übereinstimmt, bedeutet nur eine Bestätigung der Größenordnung.

Zusammenfassung.

1. Es wird die unter 90° gestreute Strahlung der durch 3 cm Blei gefilterten RaC-γ-Strahlung unter gut definierten geometrischen Bedingungen untersucht, um zu prüfen, ob die Abweichung von der Klein-Nishina-Formel auch eine Abweichung in der Wellenlängenverteilung der Streustrahlung bedingt. Wird Eisen, für das die Klein-Nishina-Formel gültig ist, als Streustrahler benutzt, so erweist sich die unter 90° gestreute Strahlung als homogen und ergibt für Blei einen Absorptionskoeffizienten $\mu_{Pb} = 2{,}13\ \text{cm}^{-1}$. Wird dagegen Blei als Streustrahler benutzt, so ist die Streustrahlung inhomogen. Die Analyse der Absorptionskurve zeigt, daß außer der Strahlung von $\mu_{Pb} = 2{,}13\ \text{cm}^{-1}$ noch eine Komponente von $\mu_{Pb} = 0{,}56\ \text{cm}^{-1}$ vorhanden ist, also eine Komponente, die in ihrer Wellenlänge mit der Primärstrahlung identisch ist.

2. Diese Resultate stehen in Übereinstimmung mit der von uns gemachten Annahme, daß die Abweichung von der Klein-Nishina-Formel durch eine von den Atomkernen herrührende zusätzliche Streuung bedingt ist, die ohne Wellenlängenänderung nach Art der Rayleighschen Streuung erfolgt.

3. Aus den gefundenen Intensitäten läßt sich überschlagsmäßig berechnen, daß für die hier untersuchten Wellenlängen und Blei als Streusubstanz die Intensität der Kernstreuung etwa 4% der Gesamtstreuung ausmacht. Für die mittlere Wellenlänge von 6,7 X-E. ergibt sich danach, daß von dem gemessenen atomaren Schwächungskoeffizienten $\mu_{Pb} = 16{,}4 \cdot 10^{-24}$ für Elektronenstreuung der Betrag $\sigma_a = 12{,}6 \cdot 10^{-24}$ und für die Streuung am Bleikern $\sigma_K = 0{,}5 \cdot 10^{-24}$ anzusetzen ist. Daher muß der

atomare Photoabsorptionskoeffizient in Blei $\tau_{Pb} = 3{,}3 \cdot 10^{-24}$ sein. F. Sauter hat auf Grund quantenmechanischer Berechnungen für $\lambda = 6{,}7$ X-E. den Photoabsorptionskoeffizienten im K-Niveau von Blei $\tau_K = 3{,}9 \cdot 10^{-24}$ erhalten.

4. Es werden für die durch 10 cm Pb gefilterte RaC-γ-Strahlung Absorptionskurven in C, Zn und Pb aufgenommen. Für C und Zn wird derselbe Wert $\sigma_a = 1{,}45 \cdot 10^{-25}$ erhalten, für Blei ein erheblich größerer. Aus dem Streukoeffizienten für C ergibt sich die mittlere Wellenlänge zu 6,2 X-E. Diese geringe Verschiebung gegenüber der mittleren Wellenlänge von 6,7 X-E. bei 4 cm Bleifilterung beweist, daß im RaC-γ-Spektrum die Linie von 6,9 X-E. sehr intensiv ist.

Der eine von uns hat der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums bestens zu danken.

Über Anomalien bei Kathodenzerstäubung.

Von **Cl. Münster** in Jena.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. März 1932.)

Es wird über Erscheinungen berichtet, die durch eine Kante, dicht über einer durch Kathodenzerstäubung zu versilbernden Glasplatte, hervorgerufen werden. Die Dichte des Silberbelages im Schattengebiet eines Drahtes weist im allgemeinen drei Maxima auf, die unter entsprechenden Bedingungen bei thermischer Verdampfung nicht auftreten.

Bringt man bei einer Gasentladung zwischen die zerstäubende Kathode und die zu verspiegelnde Glasplatte einen Körper, so findet man bei Betrachtung der Platte nach beendeter Zerstäubung seinen Schatten als ein diffus begrenztes Gebiet geringerer Beschlagsdichte. Nähert man von Versuch zu Versuch den Körper, unter dem man sich etwa eine kleine Blechscheibe vorstellen kann, der Auffangplatte, so werden die Schattengrenzen schärfer und aus dem Innern des Schattens verschwindet fast jede Spur einer Bestäubung. Liegt die abdeckende Scheibe dicht auf, so sind an der Grenze regelmäßig Streifen oder Bänder zu sehen, die der geometrischen Grenzlinie parallel laufen und eine andere Beschlagsdichte und oft eine andere Färbung aufweisen als das Gebiet ungestörter Bestäubung. Auch wenn die Scheibe noch ein kleines, etwa kreisförmiges Loch aufweist, ist die Beschlagsdichte an dieser Stelle nicht immer gleichmäßig oder gleichmäßig nach dem Rande verlaufend, sondern es treten auch hier Ringsysteme verschiedener Dichte und Färbung auf. Derartige Anomalien der Beschlagsdichte *außerhalb des Kernschattens* der Blende sind mehrfach beobachtet worden, zuletzt von Knoll[1]) und Blechschmidt[2]).

Knoll erklärt seine Beobachtungen mit der von der Mehrzahl der älteren Autoren geteilten Annahme, daß die Silberteilchen negativ geladen sind und durch die Inhomogenitäten des elektrischen Feldes, die durch die Blende bewirkt werden, abgelenkt werden. Diese Anschauung sucht Knoll durch Versuche mit negativ geladener Blende zu stützen, jedoch scheint gerade dieser Teil seiner Untersuchungen nicht einwandfrei zu sein. Durchmesser und Färbungen des Ringsystems waren nicht reproduzierbar. Blechschmidt erklärt die Ausbildung von Zonen verschiedener Beschlags-

[1]) M. Knoll, Dissertation München 1923.
[2]) E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. **81**, 999, 1926.

dichte durch geometrische Konstruktion von Kern- und Halbschatten bei Annahme geradliniger Ausbreitung der Teilchen; die Ringsysteme führt er auf Reflexionen am Rande der Blende zurück. Bei der verschiedenen Färbung der Zonen spielen wahrscheinlich noch thermische Einflüsse eine Rolle.

Zu anderen und klareren Verhältnissen kommt man erst, wenn man die Beschlagsdichte *im Innern des Kernschattens* einer Blende untersucht, deren Ränder ein wohldefiniertes Profil und bekannten Abstand von der Auffangplatte haben. Die bestäubten Partien müssen gegenüber der Lage der Blende auszumessen sein. Auch müssen Form und Ausmaße der Kathode passend gewählt werden. Diesen Bedingungen entspricht eine Versuchsanordnung, deren wesentlicher Teil darin besteht, daß ein dünner Quarz- oder Metallfaden von bekanntem Durchmesser dicht über die Auffangplatte gespannt wird, während die drahtförmige Silberkathode parallel zum abschirmenden Faden in einem festen bekannten Abstand verläuft.

Die im folgenden beschriebenen Versuche mit einer derartigen Anordnung zeigten, daß im Innern des Schattengebietes des Fadens regelmäßig zwei sehr deutlich ausgeprägte Streifen größerer Beschlagsdichte auftreten. Ihr gegenseitiger Abstand nimmt mit zunehmender Entfernung des Fadens von der Auffangplatte ab, bis sie schließlich zu einem verschmelzen. Ihre Schärfe nimmt mit abnehmendem Durchmesser des Fadens zu. Unter günstigen Bedingungen findet man in der Mitte zwischen diesen Maximis ein drittes, das parallel den beiden anderen verläuft und nur sehr schwach ausgeprägt ist.

Die Bestäubung ging unter einer großen Glasglocke vor sich, deren Schliff mit wenig Ramsayfett auf einer optisch plangeschliffenen Eisenplatte aufsaß, die gleichzeitig als Anode diente und geerdet war. Evakuiert wurde durch eine Durchbohrung dieser Platte mit einer zweistufigen Pfeifferschen Röntgenpumpe bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg; dann wurde mehrmals mit elektrolytisch entwickeltem und getrocknetem Wasserstoff ausgespült und schließlich auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg eingestellt. Der Druck wurde mit einem Mc Leod gemessen. Als Kathode diente ein Silberdraht von 2 mm Durchmesser, die Zuführung der Hochspannung geschah durch eine zweite Durchbohrung der Grundplatte. Als Spannungsquelle diente ein mit städtischem Wechselstrom betriebener Transformator mit Glühventil. Strom und Spannung wurden primärseitig und sekundärseitig kontrolliert, sekundärseitig mit Braunschem Elektrometer und Mavometer. Um zu starke Erhitzung der Auffangplatte zu vermeiden, wurde bei den

ersten Versuchen mit einem automatischen Widerstandsunterbrecher gearbeitet, der den Primärstrom nach jeder Sekunde auf eine Sekunde unterbrach. Später wurde von einer Unterbrechung abgesehen und statt dessen die Stromstärke herabgesetzt. Sie betrug dann bei 1100 Volt 13,5 mA. Die Dauer einer Bestäubung war im allgemeinen 10 Minuten. Die auf diese Weise erhaltenen Verspiegelungen waren von ausgezeichneter optischer Qualität und in der Durchsicht tiefblau.

Die Befestigung des abschirmenden Fadens auf der Auffangplatte geschah entweder mittels zweier an seinen Enden aufliegender Deckgläschen, die ihrerseits mit wenig Klebwachs an der Auffangplatte hafteten, oder mit einer Spur Kanadabalsam an seinen Enden. Bei dickeren Drähten wurde ein Spannmechanismus benutzt, bei dem durch Drehen zweier mit Gegengewinde versehener Spindeln der festgeklemmte Draht ausgerichtet, beliebig gespannt und gegen die Glasplatte gepreßt werden konnte. Bei schräger Aufsicht ließ sich mit der Lupe feststellen, ob und wo er wirklich dicht auflag, da er sich nur dort mit seinem Spiegelbild berührte. Bei allen Versuchen betrug der Abstand des Fadens von der parallel zu ihm verlaufenden Kathode 15 mm, er befand sich außerhalb, aber dicht an der Grenze des negativen Glimmlichtes. Als Auffangplatten dienten sorgfältig gereinigte Objektträger, die auf einem Glastischchen etwa 45 mm oberhalb der Grundplatte lagen.

Sofort nach der Bestäubung wurde die Auffangplatte mikroskopisch untersucht und der Abstand d der beiden seitlichen Maxima mit dem Okularschraubenmikrometer ausgemessen. Vor dem Versuch war auf dieselbe Weise der Durchmesser $2r$ des abschirmenden Drahtes bestimmt worden. Man muß beachten, daß schon eine geringe Änderung des Abstandes des Drahtes von der Auffangplatte die Resultate beeinflußt. Da d zunimmt, wenn dieser Abstand abnimmt und seinen größten Wert bei dichter Auflage des Fadens annimmt, wurde von allen d-Werten, die bei verschiedenen Versuchen mit demselben Durchmesser erhalten wurden, jedesmal der größte ausgewählt. Die Versuche ergeben nun, daß der größte Abstand d der beiden seitlichen Maxima annähernd gleich dem Radius r des ablenkenden

Tabelle 1.

1100 Volt, 13,5 mA, Bestäubungszeit 10 Minuten, Quarzfäden.

r	d	Bemerkungen
2,5 μ	2,3 μ	Mittelstreifen sichtbar
35	30	
30	30	" "
60	50	" "

Drahtes ist. Damit wird der Ablenkungswinkel der Teilchen in erster Näherung für die untersuchten Fälle von r unabhängig und zwar $\sim 27°$. Einige Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das Gesamtresultat von über 30 Versuchen stellt sich folgendermaßen dar:

1. Regelmäßig bei jedem Durchmesser des abschirmenden Fadens (untersucht wurden solche von 5 bis 120 μ) treten zwei Bestäubungsmaxima im Innern des geometrischen Schattengebietes auf, während bereits außerhalb eine Abnahme der Beschlagsdichte festzustellen ist.

2. Diese Maxima laufen parallel, wenn der Faden parallel der Auffangplatte verläuft, ihr Abstand verkleinert sich mit wachsender Entfernung von der Auffangplatte bis zum Verschmelzen. Der größte vorkommende Abstand ist gleich dem Drahtradius, der Ablenkungswinkel also von ihm in erster Näherung unabhängig.

3. Unter günstigen Bedingungen (insbesondere nur bei einwandfreier Oberfläche) tritt noch ein drittes, sehr schwaches Maximum auf. Dieses

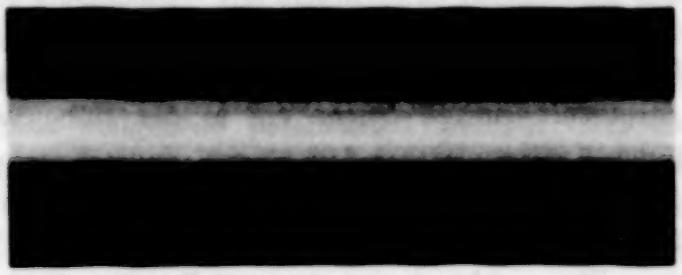


Fig. 1.
Schatten eines Quarzfadens von 5 μ Durchmesser. Vergr. 1500.

mittlere Maximum ist mit Sicherheit nur bei der Verwendung von Quarzfäden festzustellen.

4. Eine genaue Messung der Beschlagsdichte in den Maximis ist bei ihrer Schmalheit nicht möglich. Aus der Photometrie mikrophotographischer Aufnahmen ergibt sich eine Zunahme von 10 bis 15% gegenüber dem nach außen liegenden Minimum, bezogen auf das absolute Minimum im Innern. Die Breite des Maximums nimmt mit dem Durchmesser der Fäden zu. Bei der Betrachtung mit dem Mikroskop erscheinen die Maxima durch Kontrastwirkung höher und schmaler. Fig. 1 ist die Mikrophotographie des „Schattens" eines Quarzfadens von 5 μ Durchmesser. Der Verlauf der Bestäubungsdichte senkrecht zur Längserstreckung des Drahtes ist also im allgemeinen so, daß sie von außen nach innen zunächst abnimmt, dann wieder zunimmt, auf einen minimalen Betrag sinkt und in der

Mitte nochmals schwach ansteigt. Die Reellität der gemachten Beobachtungen unterliegt keinem Zweifel. Die einzige Fehlerquelle wäre im Auftreten optischer Beugungsstreifen unter dem Mikroskop bei extrafokaler Einstellung zu suchen. Für richtige Einstellung hat man jedoch ein ausgezeichnetes Kriterium in feinsten Zerstörungen des Silberbelages.

Ergänzende Versuche wurden in verschiedener Weise angestellt, so wurde etwa der abschirmende Draht mit der Anode verbunden. In diesem Falle wurden Metalldrähte verwendet, unter anderem elektrolytisch entsilberte Wollastondrähte[1]). Es konnten dabei keinerlei Veränderungen der seitlichen Streifen festgestellt werden, während der mittlere, wie auch sonst bei Verwendung von Metalldrähten, nicht auftrat. Eine negative Aufladung des Fadens führt zu Unsauberkeiten; so tritt Rückzerstäubung ein, die einen etwa vorhandenen Ablenkungseffekt nicht eindeutig erkennen läßt.

Um festzustellen, ob die beschriebenen Erscheinungen den besonderen bei Kathodenzerstäubung herrschenden Bedingungen zuzuschreiben sind oder einen allgemeineren Charakter besitzen, wurden Versuche mit thermischer Verdampfung gemacht. Auf einen Messingschliff, der direkt auf der Pumpe aufsaß, wurde eine kleine Glasglocke gesetzt. Die beiden isoliert eingeführten Stromzuführungen trugen ein in der Höhe verschiebbares Tischchen mit der Auffangplatte. Am oberen Ende der einen war eine Klemme angelötet, an dem der anderen befand sich eine Rolle, über die ein in der Klemme eingespannter Silberdraht von 0,2 mm Durchmesser durch ein kleines Bleigewicht gespannt wurde[2]). Der Draht wurde bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg 2 bis 5 Stunden durch einen Strom von etwa 6 Amp. auf Rotglut gehalten. Der Versuch verlangt große Sorgfalt, da schon bei geringem weiterem Ansteigen des Heizstromes der Draht durchschmilzt. Auch die auf diese Weise erhaltenen Verspiegelungen waren optisch sehr gut, in der Durchsicht tiefblau; sie unterschieden sich aber von den durch Kathodenzerstäubung erhaltenen vorteilhaft durch stärkere Haftung an der Glasunterlage.

Bei keinem der zahlreichen mit dieser Anordnung angestellten Versuche wurden irgendwelche Abweichungen von der geometrisch zu erwartenden Beschlagsverteilung gefunden.

Zur Deutung der Ergebnisse lassen sich auf Grund der vorliegenden Versuche nur mehr oder minder begründete Vermutungen äußern. Immerhin

---

[1]) E. Waetzmann, M. Grzielinski u. H. Heisig, ZS. f. Phys. **58**, 449, 1929.

[2]) Vgl. H. Kiessig, Ann. d. Phys. **10**, 728, 1931.

kann man jetzt schon folgendes feststellen. Es gibt keinen Versuch, der als ideale Kathodenzerstäubung schlechthin bezeichnet werden kann[1]). Alle Aussagen über diesen Gegenstand sind nur bedingt verallgemeinerungsfähig und haben nur Sinn, wenn sie sich ausschließlich auf die gegebenen Versuchsbedingungen beziehen. Mit dieser Einschränkung lassen sich die beiden seitlichen Maxima damit erklären, daß die zerstäubten Partikeln mindestens zum Teil und mindestens auf einzelnen Strecken ihrer Bahn negativ geladen sind und durch den Faden elektrostatisch abgelenkt werden. Denn wie bekannt, überzieht sich zu Beginn des Entladungsprozesses das ganze Innere des Zerstäubungsgefäßes mit einer sehr dünnen leitenden Schicht, durch die alles auf Anodenpotential gebracht wird, was nicht mit der höchsten Sorgfalt von ihr isoliert ist, also auch der abschattende Faden. Die Annahme negativer Ladung — worin, wie bereits bemerkt, die Mehrzahl der Autoren übereinstimmt — schließt gleichzeitig aus, daß die zerstäubten Partikeln Atome sind. Die relative Schärfe der Maxima, besonders bei den dünneren Drähten, ist eine Folge des für sie charakteristischen starken Potentialabfalls in ihrer Umgebung. Die quantitative Behandlung der Ablenkung[2]) ist solange ohne Nutzen, als nicht die Feldverhältnisse restlos geklärt sind. Sind die Teilchen geladen, so werden ihre Bahnen durch das Feld der ausgedehnten Anode weitgehend parallelisiert werden. Aus diesem Grunde ist auch nicht angebracht, von einem Kernsschatten zu sprechen. Konstruiert man ihn trotzdem rein geometrisch, so liegen im allgemeinen die seitlichen Streifen weit innerhalb der durch ihn gegebenen Grenzen. Durch die Parallelversuche mit thermischer Verdampfung wird die vorgeschlagene Auffassung noch besonders unterstützt.

Bedeutend schwieriger ist es, eine annehmbare Erklärung für das mittlere Maximum zu finden. Der Gedanke an Fresnelsche Beugung der Materiewellen liegt nahe, besonders auch wegen der weitgehenden Unabhängigkeit des mittleren Maximums von der Wellenlänge. Aber dieses müßte auch bei den Versuchen mit thermischer Verdampfung auftreten. Im übrigen hat diese Deutung selbst bei den längsten in Frage kommenden de Broglie-Wellenlängen[3]) von der Größenordnung $6 \cdot 10^{-10}$ cm aus Intensitätsgründen ohnehin wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

---

[1]) Vgl. A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **80**, 672, 1926; **81**, 1043, 1926.

[2]) Sie würde sich etwa anschließen an H. Busch, ZS. f. Phys. **36**, 188, 1926. Im übrigen besitzen die Versuche eine gewisse Analogie zu denen von R. Hilsch u. R. W. Pohl, Göttinger Nachrichten 1928, S. 124; vgl. dazu auch H. Bethe, ZS. f. Phys. **54**, 703, 1929.

[3]) I. Estermann u. O. Stern, ZS. f. Phys. **61**, 124, 1930.

Es wurde in einer freundlichen brieflichen Äußerung von O. Stern (Hamburg) vorgeschlagen, das mittlere Maximum auf das Rutschen der Silberatome auf der Glasoberfläche zurückzuführen.

Jedenfalls bedarf es zur Klärung der aufgeworfenen Fragen noch ausgiebiger Versuche unter weitgehender Variation der Bedingungen. Dann dürften allerdings die beschriebenen Erscheinungen Aufschlüsse über die Vorgänge geben. Da jedoch derartige Untersuchungen nicht zum Arbeitsprogramm des unterzeichneten Instituts gehören und auch die apparativen Hilfsmittel nicht zur Verfügung stehen, sehe ich mich genötigt, die Arbeit an dieser Stelle abzubrechen. Als praktisches Ergebnis ist auch hier wieder festzustellen, daß für gewisse Zwecke, besonders für die Herstellung scharfer Kanten z. B. bei Stufenfiltern, die thermische Verdampfung der Kathodenzerstäubung überlegen ist. In beiden Fällen wird man sich zweckmäßig zum Abblenden dicht aufliegender scharfer Schneiden bedienen.

Jena, Institut für angewandte Optik, März 1932.

Die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle.

Von **R. Bowling Barnes**, z. Z. in Berlin[1]).

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1932.)

Die ultraroten Eigenfrequenzen von 15 Alkalihalogenidkristallen wurden bestimmt. Es wurden dünne Kristallschichten von etwa 0,2 bis 3,0 μ Dicke verwandt, die durch Aufdampfen der Salze auf dünne Zaponlackmembranen im Hochvakuum hergestellt wurden. Die Eigenschwingungen wurden als Ordinaten gegen die Atomgewichte der Metallionen graphisch dargestellt. Es zeigt sich für die Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide ein einfacher funktionaler Zusammenhang. Wo möglich, wurde ein Vergleich zwischen den Eigenschwingungen und den Reststrahlenfrequenzen gezogen. Die Zusammenhänge zwischen Eigenfrequenz, Durchlässigkeitsminimum, Reflexionsmaximum und Reststrahlenwellenlänge werden besprochen. Jede der gefundenen Absorptionsstellen weist auf der kurzwelligen Seite schwächere Nebenmaxima auf, deren Ursprung noch ungeklärt ist.

Die einfachen heteropolaren Salze wie NaCl, KBr usw. haben im langwelligen Ultrarot sehr starke Absorptionsstellen, die man seit langem der gegenseitigen Schwingung des Halogenionengitters gegen das Metallionengitter zuschreibt. In Übereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen von Born, Brester u. a. erwartet man für jeden dieser Kristalle nur eine Eigenschwingung in diesem Teil des Spektrums.

Wenn man sich im Spektrum einer solchen Eigenschwingung nähert, treten sehr starke Änderungen in den Werten der beiden optischen Konstanten n und k auf, wie aus der Dispersionstheorie bekannt ist. Setzt man ihre Werte in die Formeln für das Reflexionsvermögen und für die Durchlässigkeit planparalleler Platten ein, so ergibt sich ein Reflexionsmaximum bei einer bestimmten Wellenlänge und ein Durchlässigkeitsminimum bei einer merklich anderen Wellenlänge. Zur Untersuchung einer solchen Eigenschwingung bieten sich daher im wesentlichen zwei Wege, einerseits die Untersuchung des Reflexionsvermögens, andererseits die Ermittlung des Durchlässigkeitsverlaufes. Das Ziel aller solcher Untersuchungen ist immer die genaue Bestimmung der wahren Eigenfrequenz. Es erhebt sich die Frage nach dem Zusammenhang des oben erwähnten Reflexionsmaximums, des Durchlässigkeitsminimums und der eigentlichen Eigenschwingung.

Maximum des Reflexionsvermögens, Reststrahlenwellenlänge, Minimum der Durchlässigkeit und Eigenfrequenzen. Zwischen der Lage der Eigen-

[1]) U. S. National Research Fellow.

frequenz und des Maximums des Reflexionsvermögens bestehen nach der Dispersionstheorie bekanntlich bestimmte Beziehungen, die von Försterling und besonders von Havelock in eine mathematisch leicht brauchbare Form gebracht worden sind, so daß aus einer Bestimmung des Maximums des Reflexionsvermögens prinzipiell die Berechnung der Eigenfrequenz möglich ist. Allerdings muß hierbei immer die Voraussetzung gemacht werden, daß die Dispersionstheorie gültig ist, und ferner im wesentlichen nur eine einzige Eigenschwingung auftritt. Experimentell sind von den hier in Frage stehenden Substanzen nur NaCl und KCl genau bezüglich des Verlaufs des Reflexionsvermögens untersucht worden. Da das Maximum sich dabei ziemlich breit ergab, ist seine Festlegung aus diesen Messungen nicht ganz befriedigend möglich. Ein prinzipiell schärferes Maximum erhält man, wenn man die Strahlung an drei oder vier Reflexionsplatten reflektieren läßt, wie dies bei der Reststrahlenmethode geschieht. Wenn man durch eine Gittermessung oder eine interferometrische Messung das Intensitätsmaximum der Reststrahlen im Spektrum aufsucht, so erhält man daher eine gut definierte Stelle. Man nahm gewöhnlich an, daß die so erhaltene Wellenlänge mit der Stelle maximalen Reflexionsvermögens zusammenfällt. In den letzten Jahren ist es aber immer deutlicher geworden, daß diese Annahme in vielen Fällen nicht exakt stimmt. Es hat sich gezeigt, daß die sehr zahlreichen Absorptionsbänder des Wasserdampfes in der Zimmerluft die Lage der maximalen Intensität der Reststrahlen gegenüber dem Maximum des Reflexionsvermögens um mehrere μ verschieben können. In sehr vielen Fällen wird sogar das Reststrahlengebiet durch eine solche Absorptionsbande in zwei Teile gespalten. In ähnlicher Weise wirken sich die Absorptionsbänder des Quarzes aus, den man als Fenster vor dem Empfangsinstrument, als Interferometerplatten oder als Absorptionsfilter im Strahlengang hat[1]). Schließlich wirkt auch noch im gleichen Sinne eine spektral ungleichmäßige Emission der Strahlungsquelle und eine selektive Empfindlichkeit des Empfängers. Man darf also im allgemeinen nicht erwarten, daß die Stelle maximaler Intensität der Reststrahlen genau zusammenfällt mit dem Maximum des Retlexionsvermögens, und daher besteht keine exakte Möglichkeit, aus den Reststrahlen die Lage der Eigenfrequenz zu bestimmen. Wenn dies trotzdem so häufig getan worden ist, so liegt es einfach an dem Umstand, daß bisher keine anderen Meßresultate vorlagen, vielmehr die Reststrahlen den einzigen Anhalt boten, um die Lage des Reflexionsmaximums zu bestimmen.

---

[1]) R. Bowling Barnes, Phys. Rev. **39**, 562, 1932.

In theoretischer Hinsicht einfachere Ergebnisse erhält man, wenn man den Verlauf der Durchlässigkeit dünner Kristallplatten untersucht. Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde[1]), fällt die Lage des Durchlässigkeitsminimums für hinreichend dünne Schichten streng mit der Eigenschwingung zusammen. Allerdings hat diese Methode experimentelle Schwierigkeiten, die in der Hauptsache darin bestehen, genügend dünne Schichten zu bekommen, da die Durchlässigkeit in der Nähe der Eigenfrequenzen äußerst gering ist. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt[1]), daß man aus NaCl und KCl geeignete Platten von etwa 0,2 bis 3,0 μ Dicke dadurch herstellen kann, daß man in bekannter Weise die Salze im Hochvakuum auf dünne Zaponlackmembranen aufdampft. Es gelang so zum ersten Male, Durchlässigkeitsmessungen durch das ganze Nachbargebiet der Eigenschwingung hindurch auszuführen. Es wurde damals gezeigt, daß erstens die so hergestellten dünnen Schichten die gleichen optischen Konstanten ergeben wie Platten, die aus dem massiven Kristall herausgearbeitet waren, daß zweitens NaCl und KCl außer dem erwarteten Durchlässigkeitsminimum noch mindestens zwei schwächere Minima auf der kurzwelligen Seite haben und daß drittens bei Verwendung einer Schichtdicke von etwa 0,2 μ im wesentlichen nur noch das Hauptminimum auftritt, dessen Lage mit der Eigenfrequenz zu identifizieren ist.

Die obigen Ausführungen sind aus zwei Gründen gegeben. Sie sollen erstens das Ziel der vorliegenden Untersuchung, nämlich die Bestimmung der Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle klarstellen, und andererseits auf den gewissen Mißbrauch hinweisen, der mit den Ausdrücken Reststrahlenwellenlänge und Eigenfrequenzen mitunter getrieben wird, die aus den oben angeführten Gründen voneinander streng unterschieden werden müssen. So findet man z. B. häufig Vergleiche zwischen Reststrahlen und Ramanfrequenzen gezogen, die zu keiner exakten Übereinstimmung führen können.

Messungsergebnisse. Die verwandten Salze wurden von den Firmen Kahlbaum-Schering und Dr. Fraenkel & Dr. Landau bezogen. Das Verfahren zur Herstellung der Schichten war im wesentlichen das gleiche, wie es in der früheren Arbeit beschrieben wurde. Die Salze wurden fein gepulvert in ein kleines Platinschiffchen eingeschmolzen und dann im Vakuum elektrisch auf Rotglut geheizt. In einigen Zentimeter Abstand wurde ihnen gegenüber eine Zaponlackmembran aufgestellt, die so dünn war, daß sie gerade keine Interferenzfarben mehr zeigte. Wenn das Salz zu verdampfen beginnt

[1]) R. Bowling Barnes u. M. Czerny, ZS. f. Phys. **72**, 447, 1931.

und sich auf der Membran als dünne klare Schicht niederschlägt, treten Interferenzfarben auf, aus denen man Rückschlüsse auf die Dicke der Schicht ziehen kann. Es wurde mit Schichtdicken von etwa 0,2 bis 3,0 μ gearbeitet. Aus der Vakuumapparatur wurde die Schicht sofort in die Spektrometerapparatur gebracht, deren Luft durch P_2O_5 möglichst gut getrocknet war. Ebenso ist die eigentliche Spektralapparatur, bei der verschiedene Drahtgitter und Reststrahlenplatten zur Zerlegung der Strahlung benutzt wurden, die gleiche, die bereits früher beschrieben wurde. Die effektiven Spaltbreiten betrugen im Bereich von 20 bis 40 μ 1,16 μ, im Bereich von 40 bis 70 μ 2,32 μ und im Bereich von 70 bis 140 μ 6,2 μ. In den Spektralbereichen über etwa 90 μ waren die Ausschläge des Mikroradiometers außerordentlich klein. Das Vorhandensein geringer Mengen falscher Strahlung bei den langwelligsten Messungen verursachte ein weniger scharfes Hervortreten der Absorptionsstellen. Hauptsächlich wegen geringer Strahlungsintensität und wegen des Fehlens geeigneter Filter ließ sich dieser Effekt nicht ganz vermeiden. Doch dürfte dadurch, was für die vorliegende Arbeit besonders wichtig ist, keine merkliche einseitige Verschiebung der Durchlässigkeitsminima entstehen.

Fluoride: LiF. Fig. 1 zeigt die Resultate, die mit Schichten aus LiF erhalten wurden. Außer der Haupteigenschwingung bei 32,64 μ sieht man deutlich Nebenabsorptionsgebiete bei 25 bis 28 und 18 bis 20 μ. Das schwache Minimum auf der langwelligen Seite ist wahrscheinlich der Anwesenheit einer geringen Menge von NaF als Verunreinigung des Präparates zuzuschreiben (vgl. weiter unten).

Daß die Haupteigenfrequenz bei 32,6 $\pm$ 0,3 μ liegt, ist überraschend. Reinkober fand ein Reflexionsmaximum von etwa 20% bei 17 μ[1]). Ferner fand er Durchlässigkeitsminima bei noch kürzeren Wellen, die er vermutungsweise als Obertöne einer Grundschwingung in der Gegend von 17 μ ansprach. Schaefer, Matossi und Kern fanden bei der Untersuchung einer 0,1 mm dicken LiF-Platte ein Durchlässigkeitsminimum bei 13,5 μ[2]). Jedenfalls ist die von mir gefundene Absorptionsstelle, bei der eine Schicht von 0,3 μ nur etwa 30% der Strahlung von 32,6 μ hindurchläßt, weitaus die stärkste Absorptionsstelle und daher als die eigentliche Eigenschwingung anzusprechen. Um was es sich bei den von den anderen Autoren gefundenen Absorptionsstellen handelt, kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Fig. 2 gibt die Resultate an NaF, die denen des LiF sehr ähnlich sind. Die Haupteigenfrequenz liegt bei 40,6 $\pm$ 0,3 μ und ist wieder auf der

[1]) O. Reinkober, ZS. f. Phys. **39**, 437, 1926.
[2]) F. Matossi, Phys. ZS. **33**, 172, 1932.

kurzwelligen Seite von zwei schwächeren Absorptionsstellen begleitet. Die Reststrahlen von NaF sind von Reinkober bei 35,8 μ gefunden worden.

KF erwies sich leider als zu hygroskopisch. Sobald in die Vakuumapparatur Luft eingelassen wurde, verschwanden die Interferenzfarben.

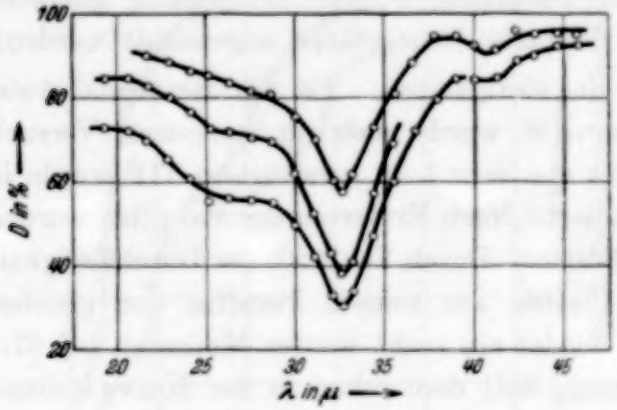


Fig. 1. Durchlässigkeit von LiF.

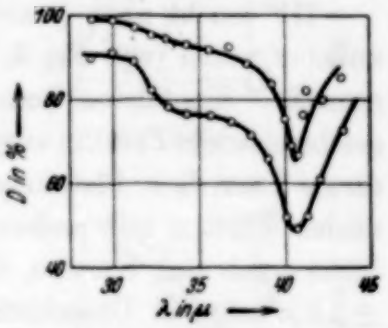


Fig. 2. Durchlässigkeit von NaF.

Trotzdem wurde die Schicht genau untersucht, um zu prüfen, ob etwa die Nebenabsorptionsstellen im LiF, NaF und NaCl selektiver Absorption von dünnen Feuchtigkeitsschichten auf den Präparaten zugeschrieben werden müssen. Man darf wohl mit Sicherheit annehmen, daß die Feuchtigkeitsschicht auf einer so stark hygroskopischen Substanz wie KF mehrmals so dick ist wie auf einer weniger hygroskopischen (wie etwa NaCl). Wenn daher die Nebenminima des NaCl durch Wasserbanden verursacht werden, so müßte die KF-Schicht an den gleichen Stellen noch deutlichere Absorption zeigen. Ebenso müßten die Nebenminima von LiF und NaFe bei der KF-Schicht auftreten. Obgleich mehrere Schichten von KF untersucht wurden, zeigte keine einen Effekt in dieser Richtung. Dieser Versuch dürfte wesentlich sein, um zu zeigen, daß die Nebenminima nicht dieser äußeren Ursache zuzuschreiben sind.

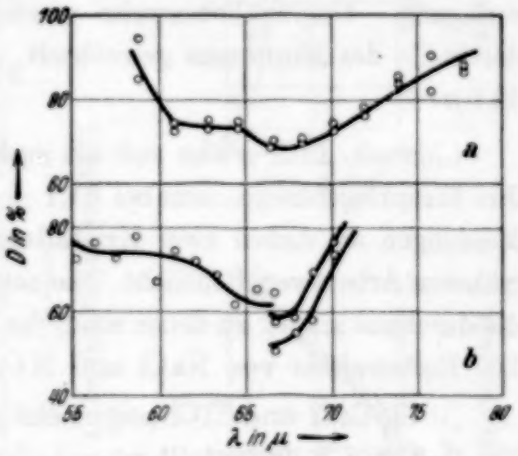


Fig. 3. Durchlässigkeit von TlF.

RbF und CsF. Die mit diesen Substanzen hergestellten Schichten sahen äußerlich durchaus normal aus und waren auch nicht sonderlich

hygroskopisch. Aus einem bisher aber unbekannten Grunde konnte an ihnen keine charakteristische Absorption in dem in Betracht kommenden Spektralintervall gefunden werden. Ob etwa bei der Herstellung der Schichten eine chemische Zersetzung des Materials eingetreten war, konnte nicht erkannt werden. Es war allerdings auffällig, daß zum Verdampfen dieser Salze das Platinschiffchen auf wesentlich höhere Temperatur gebracht werden mußte (es mußte die doppelte Stromstärke angewandt werden).

TlF macht auch gewisse Schwierigkeiten. Da die Resultate etwas unsicher waren (vgl. Fig. 3, Kurve *b*), wurde noch ein besonderer Versuch gemacht. Eine kleine Quantität von sehr fein gepulvertem TlF wurde in geschmolzenem Paraffin suspendiert. Nach Erstarren des Paraffins wurden daraus 2 mm dicke Platten geschnitten. Durch Vergleich der Durchlässigkeit solcher Platten mit anderen Platten aus reinem Paraffin von gleicher Dicke ergab sich Kurve *a*, die wieder ein recht breites Minimum bei 67,5 $\pm$ 1,0 μ zeigt, in Übereinstimmung mit dem schon in der Kurve *b* angedeuteten Minimum. Natürlich ist die Genauigkeit dieser Werte geringer als die in den anderen Fällen. Kurve *a* gibt den Mittelwert der Messung an zwei Platten mit TlF in Paraffin von gleicher Dicke. Bei den Kurven *b* war die linke Hälfte mit einem 0,4 mm-Gitter und KCl-Vorzerlegung gemessen worden, die rechte Hälfte mit einem 0,8 mm-Gitter und TlCl-Vorzerlegung. Unglücklicherweise wurden die Messungsmethoden gerade an der Stelle des Minimums gewechselt. Die Reststrahlen von TlF liegen bei 48,6 μ.

Chloride. LiCl erwies sich als zu hygroskopisch. NaCl und KCl haben ihre Haupteigenfrequenzen bei 61,1 $\pm$ 0,3 μ und 70,7 $\pm$ 0,3 μ. Ausführlich Messungen an diesen zwei Kristallsorten wurden in der bereits zitierten früheren Arbeit veröffentlicht. Sie zeigen das Auftreten von Nebenmaxima, die durchaus analog zu denen sind, die beim LiF und NaF gefunden wurden. Die Reststrahlen von NaCl und KCl liegen bei 52 bzw. 63 μ [1]).

RbCl, CsCl und TlCl zeigen ein gleichartiges Verhalten, wie es in den Fig. 6, 7 und 8 dargestellt ist. Außer den Haupteigenfrequenzen, die bei 84,8 $\pm$ 1,0, 102,0 $\pm$ 1,0 und 117,0 $\pm$ 1,0 μ gefunden wurden, weisen sie alle auf der kurzwelligen Seite Nebenfrequenzen auf. Die Reststrahlen von RbCl liegen bei 73,8 μ, von CsCl sind sie unbekannt, bei TlCl wurden sie bei 91,9 μ gefunden.

---

[1]) Alle Angaben über Reststrahlenwellenlängen sind entnommen dem Buche: Cl. Schaefer und F. Matossi, Das ultraviolette Spektrum. Berlin: Julius Springer, 1930.

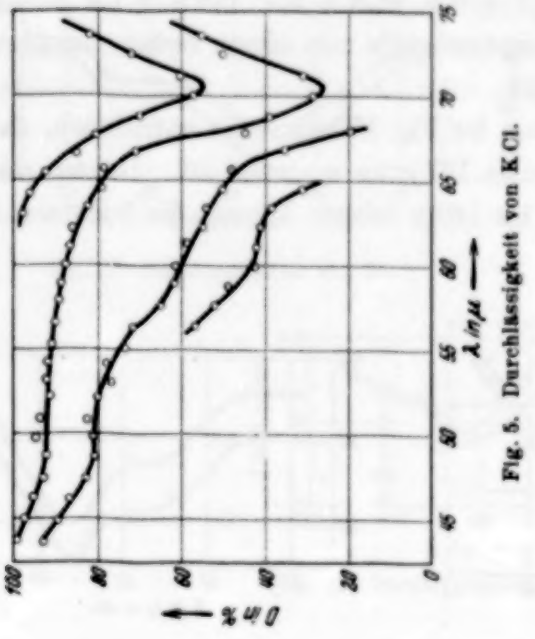


Fig. 5. Durchlässigkeit von KCl.

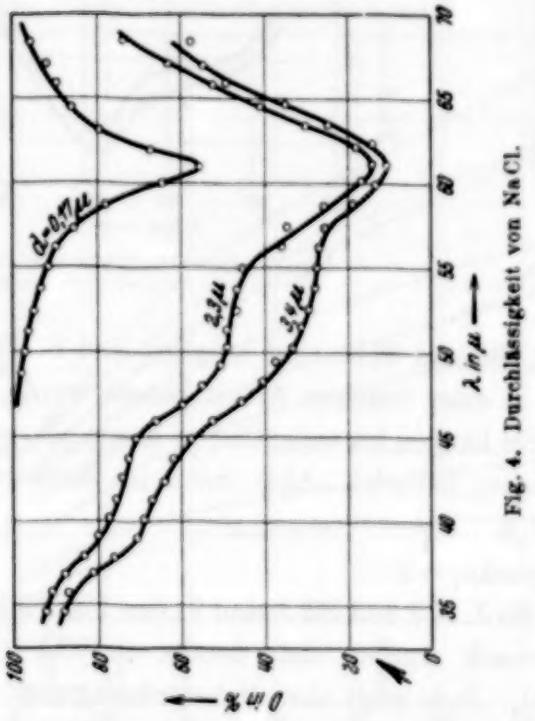


Fig. 4. Durchlässigkeit von NaCl.

Fig. 8. Durchlässigkeit von TlCl.

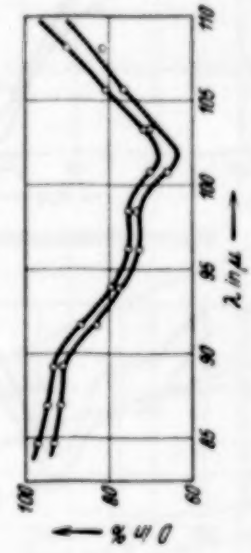


Fig. 7. Durchlässigkeit von CsCl.

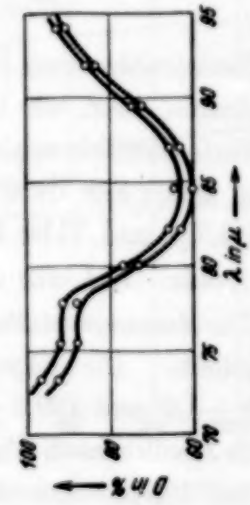


Fig. 6. Durchlässigkeit von RbCl.

Bromide. LiBr erwies sich als zu hygroskopisch. Die Haupteigenfrequenzen von NaBr, KBr, RbBr und CsBr sind in den Fig. 9 bis 12 dargestellt. Sie liegen bei 74,7 $\pm$ 0,5, 88,3 $\pm$ 0,5, 114,0 $\pm$ 1,0 und 134,0 $\pm$ 1,0 μ. Wieder ist jede Absorptionsstelle von einem Nebenminimum auf der kurzwelligen Seite begleitet.

TlBr. Aus der Bromidkurve der Fig. 16 kann man entnehmen, daß die Eigenfrequenz von TlBr bei etwa 157 μ zu erwarten ist. Da der mir zugängliche Spektralbereich nur bis 140 μ reichte, konnte die Substanz nicht untersucht werden.

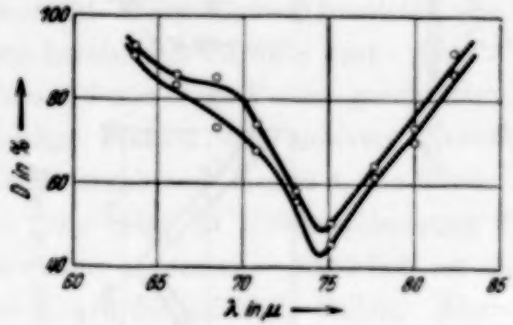


Fig. 9. Durchlässigkeit von NaBr.

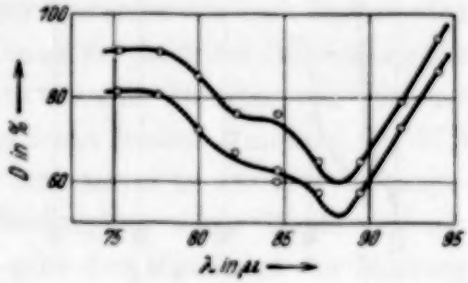


Fig. 10. Durchlässigkeit von KBr.

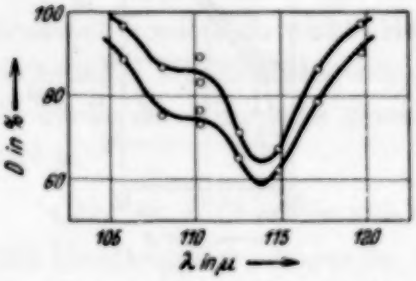


Fig. 11. Durchlässigkeit von RbBr.

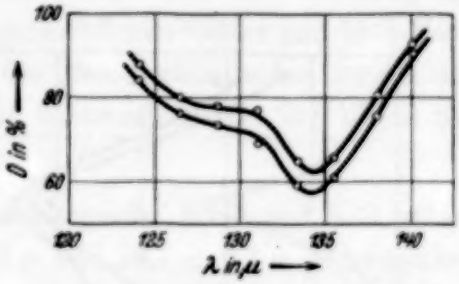


Fig. 12. Durchlässigkeit von CsBr.

Reststrahlen von KBr, AgBr und TlBr sind bekannt und in Fig. 16 eingetragen, aber, wie bereits in einer früheren Arbeit betont wurde, sind die Werte ziemlich unsicher. Sie hängen im wesentlichen davon ab, welche Menge Quarz sich im Strahlengang befindet. AgBr hat seine Reststrahlen bei 112,7 μ und TlBr bei 117 μ.

Jodide. LiJ war zu hygroskopisch.

Die Messungsresultate an NaJ, KJ und RbJ sind in den Fig. 13 bis 15 dargestellt. Die Eigenfrequenzen ergeben sich daraus zu 85,5 $\pm$ 1,0, 102,0 $\pm$ 1,0 und 129,5 $\pm$ 1,0 μ. Jede zeigt eine Nebenschwingung.

CsJ sollte nach Fig. 16 eine Eigenschwingung bei etwa 155 μ haben, TlJ bei 185 μ. Aus dem oben angeführten Grunde konnten diese Sub-

stanzen nicht untersucht werden. Die Reststrahlen von KJ liegen bei 94 μ und von TlJ bei 151,8 μ.

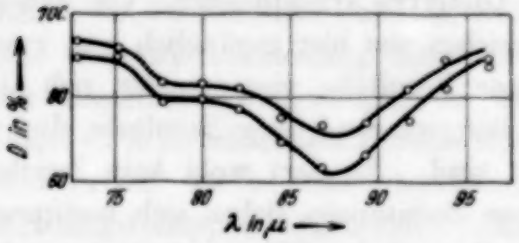


Fig. 13. Durchlässigkeit von NaJ.

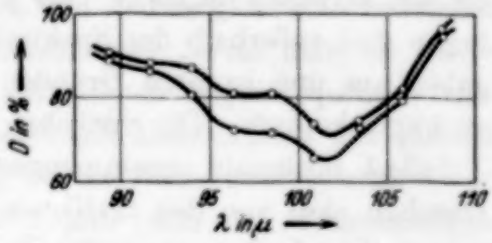


Fig. 14. Durchlässigkeit von KJ.

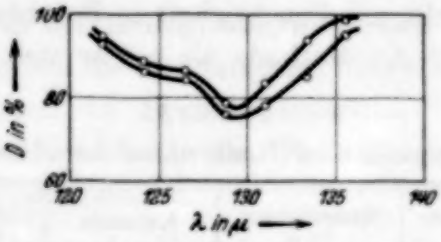


Fig. 15. Durchlässigkeit von RbJ.

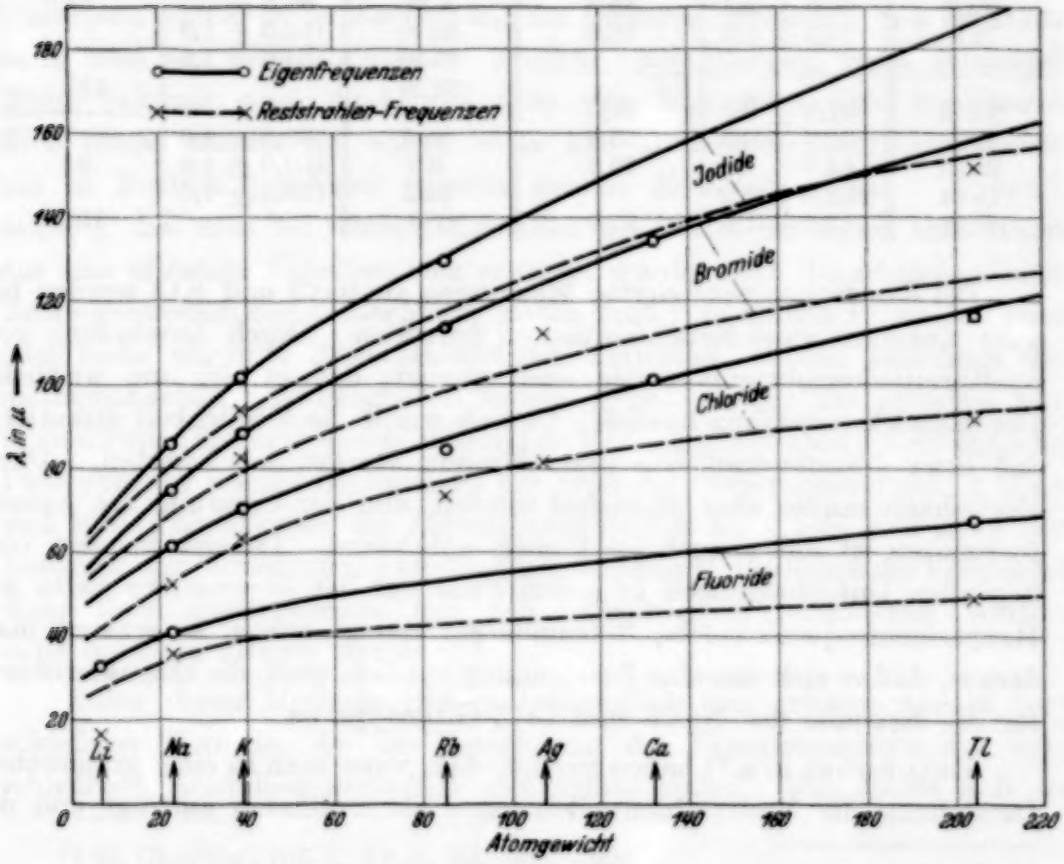


Fig. 16. Ultrarote Eigenfrequenzen und Reststrahlen der Alkalihalogenidkristalle.

Diskussion. Wenn wir die einwertigen Thalliumsalze mit zu den Alkalihalogeniden rechnen, so gibt es im ganzen 24 mögliche Verbindungen, die alle entweder im NaCl- oder CsCl-Gittertyp kristallisieren. Von diesen liegen drei außerhalb des Spektralbereiches, der hier zugänglich war, zwei gaben aus unbekannten Gründen keine Resultate, vier erwiesen sich als zu hygroskopisch. Die restlichen 15 lieferten eindeutige Resultate, die in Tabelle 1 nochmals zusammengestellt sind. Es darf wohl kein Zweifel bestehen, daß von den restlichen neun Substanzen sieben sich bestimmt untersuchen ließen, wenn der Spektralbereich bis 200 μ erweitert würde und ferner Vorsorge dafür getroffen würde, daß die hygroskopischen Substanzen überhaupt nicht mit Feuchtigkeit in Berührung kämen. Jedenfalls kann man sagen, daß die Methode als solche sich als gut erwiesen hat.

Tabelle 1.

Ultraroteigenfrequenzen und Reststrahlen der Alkalihalogenidkristalle.

Kristalle	Eigenfrequenzen in μ	Reststrahlen in μ	Kristalle	Eigenfrequenzen in μ	Reststrahlen in μ
LiF	32,6 ± 0,3	17	NaBr	74,7 ± 0,5	
NaF	40,6 ± 0,3	35,8	KBr	88,3 ± 0,5	81,5
TlF	67,5 ± 1,0	48,6	RbBr	114,0 ± 1,0	
			CsBr	134,0 ± 1,0	
			TlBr		117
NaCl	61,1 ± 0,3	52,0			
KCl	70,7 ± 0,3	63,4	NaJ	85,5 ± 1,0	
RbCl	84,8 ± 1,0	73,8	KJ	102,0 ± 1,0	94
CsCl	102,0 ± 1,0		RbJ	129,5 ± 1,0	
TlCl	117,0 ± 1,0	91,9	TlJ		151,8

Bei den früher publizierten Messungen an NaCl und KCl wurden bei jeder Substanz zwei Nebenfrequenzen gefunden. Durch Anwendung von Spaltbreitenkorrekturen wurde auch gezeigt, daß es sich um wirkliche Durchlässigkeitsminima handelt. Damals wurde die Möglichkeit diskutiert, daß etwa Interferenzeffekte diese Minima vortäuschen könnten. Diese Möglichkeit mußte aber abgelehnt werden, und der Ursprung der Nebenfrequenzen ist daher auch jetzt noch unbekannt. Da sich bei den vorliegenden Untersuchungen in jedem Falle auf der kurzwelligen Seite der Haupteigenfrequenz solche Nebenminima gezeigt haben, so erkennt man daraus, daß es sich um eine Erscheinung handeln muß, die charakteristisch für die Kristalle des NaCl- und CsCl-Gittertyps ist.

Reinkober u. a.[1]) haben gezeigt, daß, wenn man in einer graphischen Darstellung die Reststrahlenwellenlängen als Ordinaten aufträgt und die

[1]) O. Reinkober u. M. Bluth, Ann. d. Phys. **6**, 785, 1930.

Atomgewichte der Metallionen als Abszissen, man Punkte erhält, die alle mehr oder weniger genau auf vier einfachen Kurven liegen, wobei je eine Kurve für die Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide gilt. Man bekommt eine exaktere Darstellung dieser Zusammenhänge, wenn man an Stelle der Reststrahlenwellenlängen die hier gefundenen Eigenfrequenzen einträgt. Die so erhaltenen Punkte schmiegen sich überraschend gut glatten Kurven an. Es ist dies überraschend, da die Salze zwei verschiedenen Kristallgittertypen angehören. Leider konnte von den Lithiumsalzen nur eins gemessen werden. Aus der allgemeinen Gestalt der Kurven scheint aber zu folgen, daß die scharfe Abbiegung der Kurven nach unten, die früher durch den 17 μ-Wert für LiF bedingt war, wesentlich weniger ausgesprochen auftritt. In Fig. 16 geben die ausgezogenen Kurven die Eigenfrequenzen, die gestrichelten Kurven die Reststrahlenwellen. Solch ein Diagramm zeigt in übersichtlicher Weise den großen Wellenlängenunterschied zwischen Reststrahlen und Eigenfrequenzen.

Theoretische Berechnung der Eigenfrequenzen. Die genaueste und direkteste theoretische Methode zur Bestimmung solcher Eigenfrequenzen im Ultraroten besteht in der Anwendung der Dispersionsformeln. Wie bekannt, kann man aus dem Verlauf der Brechungsindexkurven, wenn genügend Werte bekannt sind, direkt die ultraroten Eigenfrequenzen berechnen. Eine solche Berechnung sollte, wenn alle ultraroten Absorptionsbänder mit in Rechnung gezogen werden, genaue Resultate geben. [Czerny zeigte[1]), daß man bei solchen Kristallen wie NaCl, bei denen theoretisch nur eine ultrarote Eigenfrequenz erwartet wurde, auch die neugefundenen Nebenfrequenzen mit in Rechnung ziehen muß.] In all den Fällen, wo zwei oder mehr ultrarote Absorptionsstellen auftreten, werden allerdings die mathematischen Schwierigkeiten extrem groß. In der Tat gestattet nur in zwei Fällen das vorliegende Material an Messungsresultaten die erfolgreiche Durchführung solcher Rechnungen mit Hilfe der Dispersionsformel. Fuchs und Wolff berechneten die Eigenfrequenzen für NaCl und KCl unter der Annahme einer einzelnen ultraroten Eigenfrequenz[2]). Bezüglich des Vergleichs ihrer Rechnungsergebnisse mit den experimentell gefundenen Werten siehe die oben zitierte Arbeit.

Außer dieser Methode gibt es bekanntlich eine größere Anzahl verschiedener Formeln, die die Berechnung der Eigenfrequenzen aus verschiedenen Kristalleigenschaften ermöglichen sollen. Man findet z. B. in

[1]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 600, 1930.
[2]) O. Fuchs u. K. L. Wolff, ZS. f. Phys. **46**, 506, 1928.

Tabelle 50 des Buches „Das ultrarote Spektrum" von Schaefer und Matossi eine Diskussion dieser Formeln. Man kann diese Formeln jetzt einer genaueren Prüfung unterziehen, wenn man die in Tabelle 1 der vorliegenden Arbeit angeführten Zahlen benutzt. Leider ergibt sich dabei, daß keine von diesen Formeln wirklich befriedigende Resultate zeigt. Man kann aber hoffen, daß die vorliegenden Zahlen für ein genaueres Studium der Dynamik der Kristallgitter als Grundlage dienen können.

Es ist beabsichtigt, weitere Untersuchungen vorzunehmen, um über den Ursprung der Nebenfrequenzen etwas aussagen zu können.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. M. Czerny meinen Dank dafür aussprechen, daß er mir seine Apparate zur Verfügung gestellt hat. Herrn Dr. von Deines vom Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin danke ich für die Beratung in chemischen Fragen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Reichstagsufer 7/8.

Piezoelektrische Bestimmung der Zerreißfestigkeit von dünnen Metall-, Glas- und Quarzfäden.

Von **F. Seidl** in Wien.

(Eingegangen am 29. März 1932.)

Es wird eine neue Methode beschrieben, mit der es gelingt, den Eintritt des Zerreißens möglichst exakt zu erfassen. Mit derselben werden Festigkeitsmessungen an Platindrähten, sowie an Glasfäden und Quarzfäden ausgeführt.

Einleitung. Die bisher verwendeten Methoden zur Bestimmung der Zerreißfestigkeit haben alle den Nachteil, daß bloß durch Zufall der Eintritt des Zerreißens exakt erfaßt werden kann. In allen übrigen Fällen werden die Werte für die Feststellung dieser Materialeigenschaft zu groß gemessen. Unter Ausnutzung der piezoelektrischen Eigenschaft des Quarzes schien es möglich, eine Methode auszuarbeiten, die diesen Fehler eliminiert.

Beschreibung der Meßmethode und der verwendeten Anordnung. Ein piezoelektrischer Quarz hat bekanntlich die Eigenschaft, durch Belastung den ihm senkrecht zur elektrischen Achse anhaftenden Elektroden eine elektrische Ladung zuzuführen, deren Sinn bei der Entlastung des Quarzes geändert wird. Die Quarzplatte wurde möglichst dünn und groß gewählt, da die sich ausbildende Elektrizitätsmenge außer von der Belastung auch von den Dimensionen der Platte abhängt. Am einfachsten ist es, dieselbe in eine Anordnung nach Curie einzuhängen, die im wesentlichen aus einem metallischen Galgen (Träger) besteht, in dessen Querbalken eine Gabel zum Einhängen des in eine Metallfassung gebrachten Quarzes eingeschraubt ist. Diese Vorrichtung ist gänzlich in einen metallischen geerdeten Zylinder eingeschlossen, welcher im Boden eine und im Mantel zwei diametral gelegene Bohrungen besitzt, von denen die erste zur Durchführung einer Trägerstange für die Waagschale dient und durch die zwei letzteren die Elektrodenzuleitungen geführt werden, von denen mindestens eine durch Bernstein isoliert sein muß. Auf den Boden des Schutzzylinders kann man Schälchen mit metallischem Natrium stellen, welches die Luft trocknet und die Isolationsverhältnisse somit verbessert. Für die Feststellung von Zerreißfestigkeiten wird an Stelle der Waagschale der zu untersuchende Faden aufgehängt, welcher an seinem Ende eine Eisenkugel von 4 bis 6 mm Durchmesser mit einem Dämpfungs-

flügel aus Glimmer trägt. Darunter wird eine Spule mit Eisenkern gestellt und in derselben ein elektromagnetisches Feld erregt, dessen Stärke durch fein regulierbare Ruhstratwiderstände geändert werden kann. Eine Quarzbelegung wird zur Erde abgeleitet, die andere wird durch eine bernsteinisolierte Zuleitung mit dem Elektrometer verbunden. Für meine Messungen verwendete ich ein Quadrantenelektrometer mit der Empfindlichkeit von 800 Teilstrichen pro Volt bei 0,01 mm Fadenstärke und 90 Volt Nadelspannung. Für exakte Messungen empfiehlt es sich, die Quarzelektroden metallisch zu bestäuben und nicht aufgeklebte Stanniolelektroden zu verwenden. Die Ausführung der Messung war folgende: Ein zu untersuchender Faden wurde mit der bereits erwähnten Eisenkugel mit Dämpfungsflügel belastet und an den Quarzkristall angehängt. Während dieser Zeit war das Elektrometer geerdet. Wenn das Aufhängungssystem zur Ruhe gekommen war, wurde das Elektrometer enterdet und die Nullstellung abgelesen. Dann wurde der Elektromagnet erregt und dessen Feldstärke allmählich vergrößert. Dies bewirkt eine Anziehung der Eisenkugel, wodurch der Quarz dilatiert wird und entsprechend der Vergrößerung der Anziehungskraft für die Eisenkugel entsteht eine Ladungszunahme an den Quarzelektroden. Dadurch wird eine Wanderung des Elektrometerfadens in bestimmter Richtung bewirkt. Die Feldstärkenvergrößerung wird so lange vorgenommen, bis der Faden zerreißt. In diesem Augenblick wird der Quarz entlastet. Gleichzeitig lädt er sich im entgegengesetzten Sinne auf wie bei der Belastung, was durch plötzliches Umkehren der Fadenwanderung auf der Skale im Fernrohr zu beobachten ist. Gerade diese Umkehrung ließ die hier beschriebene Methode für die Bestimmung der Zerreißfestigkeit wertvoll erscheinen. Es ist hier ganz gleichgültig, wie groß die Überschreitung der Belastung ist, die zum Zerreißen benötigt wird, da die Belastung nicht durch die Feldstärke der Spule gemessen wird, sondern durch die Aufladung des Quarzes, die beim Eintritt des Zerreißens augenblicklich ihren Sinn umkehrt. Diese Änderung ist am Elektrometerausschlag deutlich wahrnehmbar und leicht festzustellen. Es ist somit notwendig, die Skalenteile der Elektrometerausschläge in Gewichtseinheiten zu eichen. Dies geschieht durch Aufnahme einer Belastungskurve des Quarzes. Ganz unbekümmert um die Piezokonstante und Empfindlichkeit des Elektrometers belastet man den Quarz mit verschiedenen Gewichten und bestimmt dafür die jeweiligen Elektrometerausschläge. Aus der so gewonnenen Kurve. die in den meisten Fällen eine Gerade ist, wird der bei den Zerreißversuchen erhaltene Umkehrpunkt auf der Skale in Gewichtseinheiten gewonnen. Die Gesamtbelastung des Fadens ist durch das Gewicht der Kugel samt

Dämpfungsflügel und Aufhängehäkchen derselben vermehrt um die Anziehungskraft des elektromagnetischen Feldes gegeben. Man hat demnach folgendes zu berücksichtigen. Hängt man den zu untersuchenden Faden samt Kugel usw. an den Quarz, solange das Elektrometer geerdet ist, dann geht natürlich diejenige Ladung verloren, welche im Quarz durch das Gewicht der Kugel usw. erzeugt wird und man mißt so bloß die Belastung durch die Anziehung des elektromagnetischen Feldes. Dadurch ist man gezwungen, das Gewicht des Kugelaufhängungssystems mit der Waage zu bestimmen. Es wären demnach zwei verschiedene Meßmethoden zur Bestimmung der Gesamtbelastung notwendig. Um dies zu vermeiden, führte ich die Messungen folgendermaßen aus. Der Quarz wird bei geerdetem Elektrometer durch den Faden samt Kugelaufhängung belastet. Mittels einer Hebevorrichtung, die mit Mikrometerschraube bewegt werden kann, wird unter die Kugel eine kleine Messingplatte geschoben und dieselbe so hoch geschraubt, bis die Kugel aufsitzt. Hernach wird das Elektrometer enterdet, die Messingplatte mittels der Mikrometerschraube abwärts bewegt, bis die Kugel freihängt und die Einstellung des Elektrometers abgelesen. Ist dies geschehen, dann wird erst die elektromagnetische Belastung hinzugefügt und der Umkehrpunkt beobachtet. Bei der Anordnung, die ich zur Messung verwendete, entsprachen 8,4 Teilstriche 1 g Belastung. Ein Teilstrich der Skale bedeutet eine Belastung von 0,11 g. Es können $^1/_{100}$ g noch geschätzt werden. Die Empfindlichkeit der Methode hängt von der Piezokonstante des Quarzes ab, ferner von seinen Dimensionen, von der Güte der Isolation und von der Empfindlichkeit des Elektrometers. Am vorteilhaftesten ist natürlich ein Instrument mit möglichst kleiner Kapazität. Turmalin und Seignettesalz haben eine bedeutend größere Piezokonstante als Quarz und wären von diesem Gesichtspunkte aus für die Methode vorzuziehen. Doch sind von diesen Materialien nur kleinere Kristalle erhältlich, so daß die Beanspruchung derselben nicht durch Dilatation, sondern durch Druck erfolgen muß. Dies würde zwar keine Erschwerung einer zweckmäßigen Konstruktion für die Meßmethode bedeuten, jedoch darf nicht außer acht gelassen werden, daß Quarz die geringste Leitfähigkeit von den piezoelektrischen Stoffen besitzt und aus diesem Grunde allein in Betracht kommt. Um sich von der Güte des Quarzes zu überzeugen, ist es schon von Interesse, seine Piezokonstante zu bestimmen. Ferner ist eine Isolationsprüfung erwünscht und unerläßlich. Kapazitätsbestimmungen und Empfindlichkeitsbestimmung des Elektrometers entfallen jedoch. Die einzige notwendige Eichung besteht in der Aufnahme einer Belastungskurve.

Bestimmung der Zerreißfestigkeit von Platindrähten. Von sämtlichen zur Untersuchung gelangenden Fäden wurde zunächst der Durchmesser mikroskopisch bestimmt. Einem Mikrometerschraubenteil des Mikroskops entsprachen $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ mm. Zur Feststellung der Zerreißfestigkeit von Platindrähten wurden Elektrometerfäden vom Durchmesser 0,010 mm verwendet. Unterschiede im Durchmesser traten erst in der vierten Dezimale auf. Alle Platinfäden stammen von derselben Firma und aus ein und derselben Sendung. Platinfaden Nr. 1 und 2 zerriß bei 49 kg/mm^2 Belastung. Dieselbe wurde kontinuierlich und langsam erzeugt. Die große Abhängigkeit von der Zeit, in welcher die Grenzbelastung erreicht wird, zeigen zwei weitere Versuche. Bei dem Platinfaden Nr. 3 wurde die Belastung immer 1 Minute lang unverändert gelassen und langsam variiert. Das Ergebnis war eine Zerreißfestigkeit von 96,08 kg/mm^2. Ein rasches Belasten bei Platinfaden Nr. 4 bewirkte ein Zerreißen bei 21 kg/mm^2. Daraus geht hervor, daß es von Bedeutung ist, die Versuchsdauer zu berücksichtigen. Die Belastungsänderung geschah in gleich großen Beträgen. Leider standen mir nicht mehr Platindrähte zur Verfügung.

Quarzfäden. Präparat Nr. 1 war ein Elektrometerfaden in metallisch unbestäubtem Zustand vom Durchmesser 0,017 mm. Die zur Verfügung stehenden Widerstände für diesen Versuch machten es unmöglich, die zum Zerreißen nötige Feldstärke des Elektromagneten zu erzeugen. Ich konnte eine Belastung von 115,2 kg/mm^2 erreichen, ohne den Faden zu zerreißen. Die Belastung wurde langsam, aber kontinuierlich geändert. Es wurde der Schieberrheostat durch einen Kurbelrheostat ersetzt, wobei sich zeigte, daß der angegebene Wert noch stark unterhalb der Grenzbelastung liegt. Die Ablesung des Elektrometerausschlages kann jedoch bei Verwendung eines Widerstandes, der keine kontinuierliche Verschiebung ermöglicht, nicht als zulässig angenommen werden, da ruckweise Widerstandsveränderungen zu große Wanderungsgeschwindigkeiten der Elektrometernadel bewirken. Um mit den zur Verfügung stehenden Schieberrheostaten allein auszukommen, wurde eine größere Kugel als Vorbelastung angehängt und ein zweites Quarzpräparat derselben Herkunft wie Präparat Nr. 1 untersucht. Es sei bemerkt, daß die Quarzfäden durch zwei Tage vor ihrer Verwendung mit metallischem Natrium getrocknet worden sind, da Quarz bekanntlich hygroskopisch ist. Die letzte Arbeit, welche auf diesem Gebiet von S. Schurkow[1]) gemacht worden ist, gibt Aufschluß über den Einfluß von adsorbierten Oberflächenschichten auf die Festigkeit. Der Quarzfaden Nr. 2 zeigte eine Zerreißfestigkeit von 438,72 kg/mm^2.

[1]) S. Schurkow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 123, 1932.

Glasfäden. Aus leicht schmelzbarem Thüringerglas Nr. 3 wurde ein dünner Faden vom Durchmesser 0,027 mm gezogen. Ein 7 cm langes Stück davon wurde mit seinen Enden mittels Hochvakuumkitt an Metallhäkchen geklebt und mit einer Eisenkugel von 5,69 g vorbelastet. Die zusätzlich elektromagnetische Anziehungskraft betrug 33,09 g. Dieses Gesamtgewicht bewirkte das Zerreißen des Glasfadens, woraus sich eine Festigkeit von 67,75 kg/mm^2 errechnete. Es erscheint mir überflüssig, weitere Versuche mit diesem Material hier wiederzugeben, da sie bloß eine Bestätigung der bereits vorhandenen Ergebnisse der von anderen Autoren gemachten Beobachtungen bedeuten würden und an sich nichts Neues bieten. Bezüglich der Festigkeitszunahme mit abnehmendem Fadendurchmesser wurden bereits von A. A. Griffith[1]) eingehende Studien gemacht. Letzterer macht auch auf die Abhängigkeit der Festigkeit von der Herstellungsweise der Fäden aufmerksam. Ganz besonders hohe Festigkeitszahlen erhielt er bei Fäden, die gleich nach ihrer Herstellung zum Versuch verwendet worden sind. Ich verwendete den Faden am vierten Tage nach seiner Herstellung.

Fehlerquellen. Als einzige Fehlerquelle kommt die Isolation in Betracht. Doch ist dieselbe mit Hilfe von metallischem Natrium leicht in bester Güte zu erhalten. Eine erschütterungsfreie Aufstellung ist selbstverständlich und notwendig. Bezüglich der Elektroden des Quarzes ist die Empfindlichkeit der Methode nur insofern von denselben abhängig, als um so mehr Ladung durch die Belastung des Quarzes auf die Elektroden gelangt, je mehr Fläche sie bedecken. Man wird daher aus diesem Grunde Luftbläschen unterhalb aufgeklebter Stanniolflächen möglichst zu vermeiden suchen und nach Möglichkeit durch Kathodenzerstäubung hergestellte metallische Belegungen als Elektroden verwenden.

Zusammenfassung. Es wird eine piezoelektrische Methode zur Bestimmung von Zerreißfestigkeiten beschrieben. Dieselbe unterscheidet sich im wesentlichen von den bisher verwendeten durch die exakte Erfassung der Grenzbelastung, bei welcher das Zerreißen eintritt. Diese Methode eignet sich für alle Untersuchungen, bei der eine Belastung und darauffolgende Entlastung des Quarzes erfolgt. Ich möchte hier gleich die Bestimmung der Kapillaritätskonstante erwähnen. Zur Bestimmung dieser Größe würde man allerdings ein Hoffmannelektrometer benötigen, welches die entsprechende Ladungsempfindlichkeit besitzt. Die Methode ist nicht nur zur Bestimmung der Zerreißfestigkeit dünner Fäden verwendbar,

[1]) A. A. Griffith, Phil. Trans. **221**, 163, 1921.

sondern auch für Material, welches größere Belastungen zum Zerreißen erfordert, da die Elastizitätsgrenze des Quarzes sehr hoch liegt. Es ist dann bloß eine größere Vorbelastung zu verwenden und die durch sie erzeugte Quarzladung zur Erde abzuleiten. Hernach wird das Elektrometer isoliert und die restliche Belastung bis zum Eintritt des Zerreißens durch die elektromagnetische Anziehungskraft hergestellt. Ein Versuch zeigt die Abhängigkeit der Grenzbelastung als Funktion der Zeit, während welcher die Zusatzbelastungen wirksam sind. Die übrigen Versuchsresultate stehen in guter Übereinstimmung mit denen anderer Autoren, die mit den bisher üblichen Methoden die Zerreißfestigkeiten bestimmten.

Wien, 1. Physikalisches Institut der Universität, März 1932.

Die *M*-Reihe im ultraweichen Röntgengebiet.

Von **J. A. Prins** und **A. J. Takens** in Groningen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1932.)

Plangittermessungen von 40 Zr bis 51 Sb zeigen nur eine kräftige Linie ($M_{\text{V}}N_{\text{III}}$). Einige schwächere Linien sind vielleicht als Übergänge innerhalb der *M*-Schale zu deuten.

Die *M*-Reihe ist mit Kristall bis zu 56 Ba hinab hauptsächlich von van der Tuuk[1]) und von Lindberg[2]) gemessen worden. Der letztere fand, daß bei den leichtesten Elementen nur noch zwei Linien übrigbleiben: $M_{\text{II III}}N_{\text{IV V}}$, gewöhnlich $M\gamma$ genannt, und $M_{\text{IV V}}N_{\text{II III}}$, welche wir im folgenden als $M\zeta$ bezeichnen werden[3]). Für 42 Mo $M\zeta$ liegt eine vereinzelte Plangittermessung von Thibaud[4]) vor, welche von Cork[5]) bestätigt worden ist. Die gegenwärtige Untersuchung soll die vorhandenen Lücken ausfüllen.

Die Apparatur war dieselbe wie bei einer früheren Untersuchung der *K*-Serie[6]). Die Spaltweiten wurden von 35 μ für die schwersten Elemente bis etwa 100 μ für die leichtesten variiert, die Einfallswinkel gleichzeitig von 0,02 bis 0,05 Radialen. Das zu untersuchende Material war als massive Metallplatte an der Antikathode angelötet oder angeklemmt. Als Glühkathode wurde ein mit Baryumperoxydhydrat beschickter Ni-Chromdraht verwendet. Die Röhre wurde mit etwa 15 mA, 3 kV betrieben. Die Belichtungen dauerten meistens einige Tage, wobei das Antikathodenmaterial jeden Tag abgescheuert oder erneuert wurde.

Die Auswertung der Aufnahmen geschah in absolutem Maße[7]). Zur Kontrolle wurden auch die auf allen Platten vorhandenen O*K*-Linien ausgemessen. Die Werte sind in der letzten Spalte von Tabelle 1 ein-

---

[1]) J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **44**, 737, 1927 und Dissertation Groningen 1928.

[2]) E. Lindberg, Nova Acta Upsal. (4) **7**, Nr. 7, 1931.

[3]) Diese Bezeichnung ist bloß für den Gebrauch in diesem Artikel gemeint: Als allgemeine Bezeichnungsweise scheint uns die übliche (nach den Niveaus) vorzuziehen zu sein. Hjalmar hat gelegentlich eine andere Linie als $M\zeta$ bezeichnet; da diese nur bei den schwersten Elementen des periodischen Systems vorkommt, scheint uns eine Verwechslung nicht zu befürchten zu sein.

[4]) J. Thibaud, Phys. ZS. **29**, 9, 241, 1928. Die Realität der hierin angegebenen schwächeren Linie bei 54,9 Å scheint uns angesichts eigener Messungen und einer Bemerkung von Cork (l. c.) zweifelhaft.

[5]) J. M. Cork, Phys. Rev. **36**, 665, 1930.

[6]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **69**, 618, 1931.

[7]) J. A. Prins u. J. D. Hanawalt, Physica **12**, 1, 1932.

getragen. Wie man sieht, schwanken sie nur äußerst wenig, liegen jedoch eine Spur niedriger als man nach anderen Messungen erwarten würde. Vielleicht ist die Erklärung folgende: Meistens ist auf den vorliegenden Aufnahmen etwas kontinuierliche Schwärzung vorhanden, worin sich die Absorptionskante von O zeigt. Wenn nun die OK-Linie gleichzeitig in Emission vertreten ist (was immer der Fall war), so erscheint unter dem Komparatormikroskop die Kante als kurzwellige Begrenzung der Emissionslinie. Hierdurch scheint die Linie (ganz wenig) nach kurzen Wellen verschoben zu sein. Ein derartiger Effekt war sehr deutlich bei C festzustellen, wo das Verhältnis zwischen Absorption und Emission stärker schwankt. Hierdurch zeigt die unter dem Komparator gemessene Wellenlänge der CK-Linie auf verschiedenen Aufnahmen oder sogar in verschiedenen Ordnungen auf derselben Aufnahme ziemlich große Unterschiede[1]). In den höheren Ordnungen erschienen die Kante (43,4 Å) und die Linie (44,3 Å) getrennt.

Auf allen Aufnahmen zeigt sich nun eine kräftige M-Linie des Antikathodenmaterials, welche als $M\zeta$-Linie im obigen Sinne zu betrachten ist. Die Ergebnisse hierfür sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie erfüllen gut das Moseleysche Gesetz.

Tabelle 1.

Die $M\zeta$-Linie ($M_{\text{IV V}}N_{\text{II III}}$) von 40 Zr *bis* 51 Sb.

Element	λ Å	Volt	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$	λ von O K
40 Zr	81,23	152,0	11,21	3,349	23,59
41 Nb	—	—	—	—	—
42 Mo	64,52	191,4	14,13	3,756	—
43 Ma	—	—	—	—	—
44 Ru	52,18	236,6	17,46	4,179	23,53
45 Rh	47,55	259,6	19,16	4,377	23,56
46 Pd	43,48	283,9	20,96	4,578	23,56
47 Ag	39,66	311,3	22,98	4,793	23,57
48 Cd	36,75	335,9	24,80	4,980	23,55
49 In	—	—	—	—	—
50 Sn	31,26	394,9	29,15	5,399	23,57
51 Sb	28,76	429,2	31,68	5,629	23,53

Die Wellenlängen in dieser Tabelle sind durch Mittelung über allen Ordnungen gefunden. Die Unterschiede in den einzelnen Ordnungen waren meistens gering. Bei 51 Sb jedoch ergaben die niedrigen Ordnungen einen

[1]) Ob diese Ursache auch bei einem von R. Glocker u. M. Renninger angekündigten Unterschied der CK-Linie bei Diamant und Graphit mitspielt, wagen wir nicht zu beurteilen (Naturwissenschaften **20**, 122, 1932).

höheren Wert (28,91 Å) als in der Tabelle angegeben ist. Dieser letzte Wert ist aus der zweiten positiven Ordnung abgeleitet und deshalb bevorzugt, weil wir glauben, daß der abweichende Wert in den niedrigen Ordnungen durch Überlagerung einer Linie[1]) bei 14,5 Å hervorgerufen wird. Bei 46 Pd wird die Genauigkeit der Messung durch Überlagerung von CK etwas beeinträchtigt. Den Wert für 42 Mo haben wir von Cork (l. c.) übernommen. Der Wert für 40 Zr stützt sich nur auf eine ziemlich schlechte Grundlage.

Bemerkenswert ist, daß für 46 Pd und die leichteren Elemente die $M\zeta$-Linie viel kräftiger erschien als für die schwereren: Bei 44 Rh waren 30 positive Ordnungen zu sehen (dann endete die Platte), bei 51 Sb nur 2. In Fig. 1 und 2 sind zwei typische Aufnahmen reproduziert, welche den Unterschied gleichfalls deutlich zeigen. Zum Teil dürfte die Ursache in der Absorption durch Kohlenstoff und in der geringeren Spaltweite bei leichteren Elementen liegen. Doch halten wir die Linie auch an sich bei den leichteren Elementen für sehr stark. Andererseits haben wir von einer Fortsetzung von $M\gamma$ keine Spur finden können. Das Verhalten beider Linien weicht also von dem im kurzwelligen Röntgengebiet ab. Ähnliches scheint auch in den anderen Reihen stattzufinden; wir hoffen hierauf später zurückkommen zu können.

Auf den meisten Aufnahmen (z. B. Fig. 1) tritt an der langwelligen Seite der $M\zeta$-Linie noch ein schwaches Dublett auf, das wir auf Übergänge innerhalb der M-Schale zurückführen möchten. Von derartigen Übergängen kann man nämlich mit einigem Recht die in der Tabelle 2 rechts angegebenen erwarten. Die entsprechenden Linien sollen nach der Theorie

Tabelle 2. Wellenlängen des MM-Dubletts.

Element	Gemessen		Berechnet	
	Å	Å	$M_{II}\,M_{IV}$ Å	$M_{III}\,M_{V}$ Å
44 Ru	61,4	67,7	62,0	68,0
45 Rh	59,1	66,0	59,2	65,0
46 Pd	55,4	62,7	55,9	62,4
47 Ag	53,8	60,4	53,9	61,2
48 Cd	—	58,8	52,1	59,2

[1]) Als Verunreinigung trat unter Umständen das CuL-Spektrum auf und bisweilen eine Linie bei 14,5 Å, die vielleicht als Ni$L\alpha$ zu deuten ist. Diese könnte von dem Ni-Chromglühdraht herrühren; merkwürdigerweise haben wir weder Cr- noch Ba-Linien mit Sicherheit beobachtet.

ein Intensitätsverhältnis 5 : 9 haben und wahrscheinlich bedeutend kräftiger sein als die drei weiter noch möglichen MM-Linien.

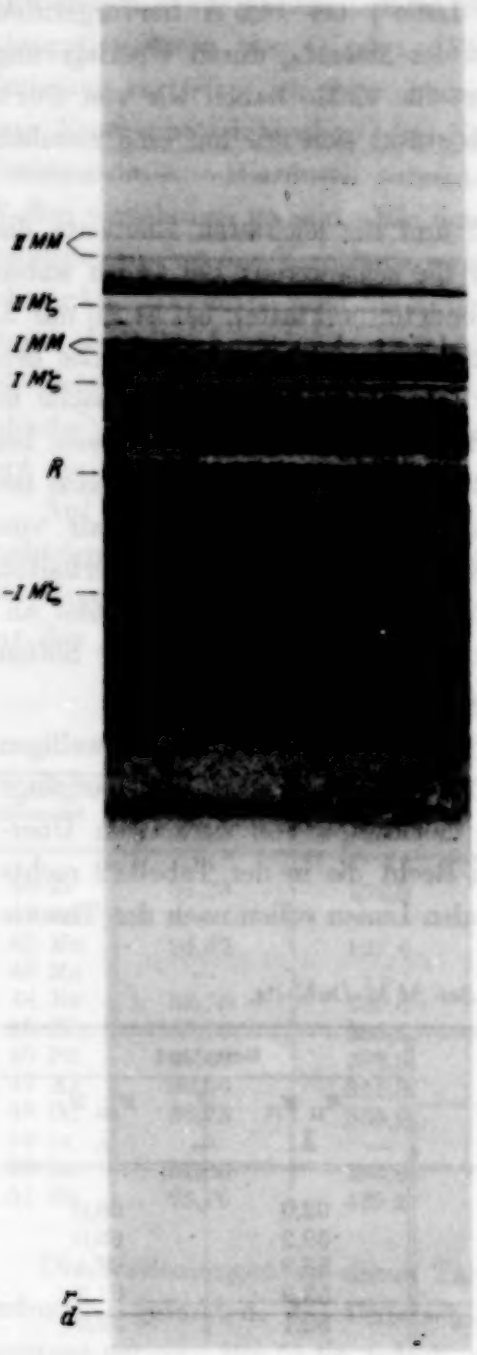


Fig. 1. Silberantikathode. Einfallswinkel 0,027. Die angedeuteten Linien sind Ag M, die nicht angedeuteten O K und C K (Kante und Linie). R reflektierter Strahl, d und r direkter Strahl (siehe Physica l. c.). Vergr. 3,3 mal.

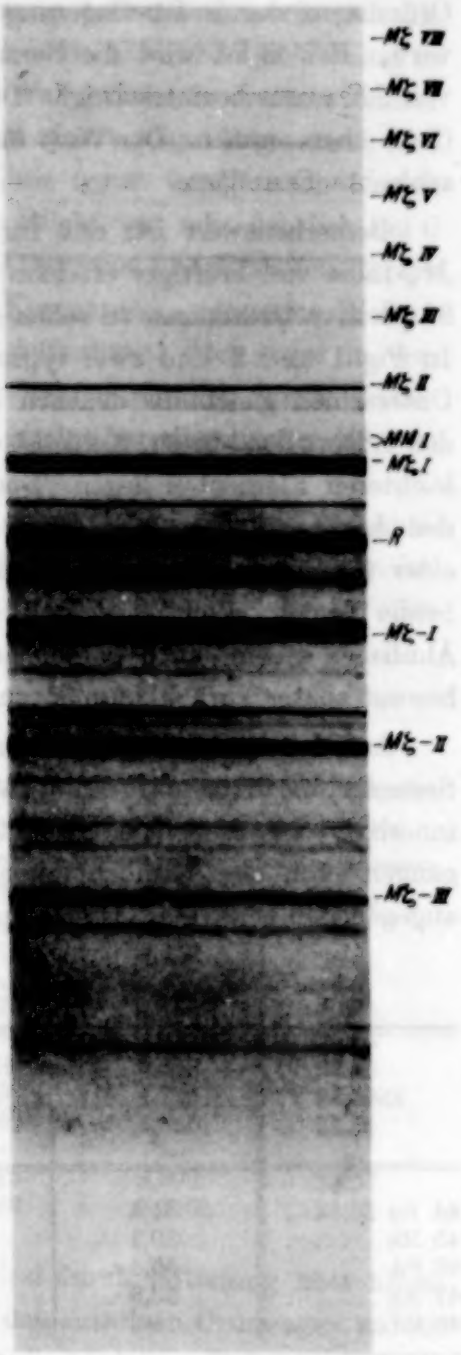


Fig. 2. Rutheniumantikathode. Einfallswinkel 0,043. Die angedeuteten Linien sind Ru M, die nicht angedeuteten O K und C K. R reflektierter Strahl, der direkte Strahl fällt außerhalb des Blattes. Vergr. 3,3 mal.

Die beobachteten Linien (Tabelle 2, links) stimmen nun der Wellenlänge nach ziemlich gut mit den berechneten[1]) überein. Auch das Intensitätsverhältnis scheint ungefähr zu stimmen. Weiter ist wichtig, daß die Linien nur bei den angegebenen Elementen als Antikathodenmaterial auftreten. Trotzdem halten wir den Befund in experimenteller Hinsicht nicht für vollkommen gesichert, hauptsächlich weil die Linien oft etwas schwach und diffus sind (z. B. Fig. 2). Hierdurch war auch die Meßgenauigkeit nicht so groß wie bei den anderen Linien.

Falls sich die Deutung der Linien bewähren sollte, ist es interessant zu bemerken, daß deren Erscheinen mit dem Verschwinden der $M\gamma$-Linie zusammenfällt. Diese Linie hat dasselbe untere Niveau und „konkurriert" also mit dem obigen MM-Dublett. Das vorstehende Ergebnis würde also bedeuten, daß die Konkurrenz bei leichteren Elementen sich zugunsten des MM-Dubletts wendet, wie theoretisch zu erwarten war[2]).

Wir möchten nicht versäumen, Prof. D. Coster für sein förderndes Interesse zu danken.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

---

[1]) Aus den in Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen (2. Aufl.) angegebenen Niveauwerten.

[2]) L. Paulingu. S. Goudsmit, Structure of Line Spectra, New York 1930. S. 178; H. A. Prins, l. c. S. 627.

Zur Ableitung der Brownschen Flächenformel.

Von **E. M. Brumberg** und **S. I. Wawilow** in Moskau.

(Eingegangen am 23. März 1932.)

Berichtigung zu der Theorie der Brownschen Flächen und ein Vergleich mit den Resultaten einer strengeren Theorie von A. N. Kolmogorow und M. A Leontowitsch.

Es wurde unlängst von uns eine Methode zur Prüfung der Gesetze der Brownschen Bewegung beschrieben nach den Flächen, die die Brownschen Teilchen im Sehfelde des Mikroskops während der Zeit τ beschreiben[1]). Bei der Ableitung der der Methode zugrunde liegenden Formel (9), die sich experimentell bewährt hat, wurden aber zwei Umstände unberücksichtigt gelassen, die einander fast aufhebende Korrektionen bedingen. Es wurde erstens bei der Ableitung des Volumens ω, das ein Brownsches Teilchen während der Zeit τ beschreibt, versehentlich die Koagulationszeit T für die beweglichen Moleküle genommen, obgleich dem Sinne unseres Schemas nach alle Moleküle, außer dem einzigen, herausgehobenen, als unbeweglich gedacht werden müssen. Das ergibt für T einen zweimal größeren Wert und demzufolge das zweimal kleinere Volumen ω. Andererseits wurde bei der Ableitung der Fläche s stillschweigend die Voraussetzung eingeführt, daß die Einstellung des Mikroskops sehr scharf ist, d. h. daß die Tiefenschärfe ganz klein ist. Nur in diesem Falle fällt die mittlere Brownsche Fläche mit dem mittleren Querschnitt von ω zusammen, wie es von uns angenommen wurde. Tatsächlich ist die Tiefenschärfe genügend groß und die photographierten Flächen entsprechen nicht dem Querschnitt von ω, sondern der Projektion des ganzen Volumens ω auf die Objektebene. Diese Projektion muß aber sicher größer als der mittlere Querschnitt werden.

A. N. Kolmogorow und M. A. Leontowitsch gelang es, s als Lösung eines Diffusionsproblems unabhängig von ω zu ermitteln[2]). M. A. Leontowitsch hat uns freundlicherweise die vorläufigen angenäherten Resultate dieser Theorie mitgeteilt. Nach einigen einfachen Umformungen kann

---

[1]) E. M. Brumberg u. S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **73**, 833, 1932.

[2]) Die ausführliche Mitteilung wird in der Physikalischen Zeitschrift der Sowjet-Union erscheinen.

die für die Brownsche Fläche gefundene Formel folgendermaßen geschrieben werden:

$$s' = s \cdot f(x), \tag{1}$$

wo

$$s = \pi^{1/3}\left(\frac{\tau \varkappa \Theta}{\eta}\right)^{2/3} \tag{2}$$

unserer Formel (9) entspricht,

$$f(x) = \frac{4}{6^{2/3}}\left(\frac{x^{1/3}}{\lg 1{,}26\, x}\right)\left(1 + \frac{0{,}422}{\lg 1{,}26\, x} - \frac{0{,}467}{(\lg 1{,}26\, x)^2}\right) \tag{3}$$

und

$$x = \frac{D\tau}{\sigma^2} > 1. \tag{4}$$

Es zeigt sich nun, daß $f(x)$ in ziemlich weiten Grenzen gegen die Änderung von x sehr unempfindlich ist und dem absoluten Werte nach nahe bei 1 liegt, wie aus der Tabelle zu ersehen ist.

x	5	10	40	80	100	200	500	1000
$f(x)$ . .	1,21	1,13	1,15	1,19	1,25	1,36	1,57	1,80

Bei den Versuchen, die in unserer Arbeit beschrieben sind, schwankten die Werte von x etwa zwischen 10 und 200, da die gewählte Gummigutt-emulsion dickkörnig ($\sigma \sim 1\,\mu$) und die Brownschen Flächen nicht zu groß waren, was übrigens bei den mikroskopischen Beobachtungen dieser Art wegen der kleinen Tiefenschärfe unerläßlich ist. Wir arbeiteten also in dem Gebiet von x, wo $f(x)$ beinahe konstant ist. Es bleibt aber noch eine merkliche Diskrepanz zwischen dem von uns gefundenen Wert von der Brownschen Fläche und dem nach (1) geforderten übrig, die Fläche muß nämlich etwa 20% größer sein als die gemessene. Ob daran die ungenügende Tiefenschärfe unserer Anordnung oder andere Ursachen schuld sind, können nur weitere Versuche entscheiden.

Zusammenfassend können wir sagen, daß unsere Formel (2) nur als eine halbempirische Formel behandelt werden darf, zu der (1) die Begründung schafft. Andererseits sieht man, daß zur bequemen Arbeit nach unserer Methode, also im Gebiet, wo die Brownsche Fläche von den Dimensionen der Teilchen praktisch unabhängig ist, man $D\tau/\sigma^2$ nicht zu hoch nehmen darf, d. h. die Flächen müssen klein und die Emulsion genügend dickkörnig werden.

Moskau, Physikalisches Institut der Universität, März 1932.

Die Gitterenergien der Erdalkalioxyde und -Sulfide und die Elektronenaffinität des Sauerstoffs und des Schwefels.

Von **Joseph E. Mayer** und **Margaret McC Maltbie** aus Baltimore.

(Eingegangen am 18. März 1932.)

Nach der Formel von Born und Mayer werden die Gitterenergien der Erdalkalioxyde und -Sulfide berechnet und mit der Erfahrung verglichen. Die Elektronenaffinitäten (für zwei Elektronen) des Sauerstoff- und des Schwefelatoms ergeben sich negativ.

Neuerdings haben Born und Mayer[1]) für die Gitterenergie eines Ionenkristalls eine neue Formel angegeben, die das van der Waalssche Potential und die Nullpunktsschwingungsenergie berücksichtigt, und deren Abstoßungspotential durch einen Exponentialansatz mit zwei empirischen Konstanten gegeben ist.

Mayer und Helmholz[2]) haben danach die Gitterenergie der Alkalihalogenide und die Elektronenaffinitäten der Halogene berechnet. Soweit die Gitterenergie geprüft werden konnte, ließ sich kein Fehler von mehr als 2 bis 3 kcal oder 2% nachweisen.

Eine der zwei Konstanten des Abstoßungspotentials, nämlich der Faktor ϱ des Exponenten, wird aus der Kompressibilität des Kristalls bestimmt. Bei den Alkalihalogeniden zeigte es sich, daß ϱ innerhalb der experimentellen Fehlergrenze denselben Wert für alle Salze hat. In der Berechnung der Gitterenergie wurde daher der mittlere Wert $\varrho = 0{,}345 \cdot 10^{-8}$ cm benutzt. Für die hier zu betrachtenden Salze liegt nun nur eine einzige Messung der Kompressibilität, nämlich an MgO, vor. Dieser Wert[3]), $\beta = 0{,}72 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{dyn^{-1}\,cm^2}$, führt zu einem Wert für ϱ von $0{,}47 \cdot 10^{-8}$ cm, der etwa 35% höher ist als der mittlere aller Alkalihalogenide. Trotzdem haben

---

[1]) M. Born u. J. E. Mayer, ZS. f. Phys. **75**, 1, 1932.
[2]) J. E. Mayer u. L. Helmholz, ebenda **75**, 19, 1932.
[3]) International Critical Tables.

wir den für die Alkalihalogenide berechneten Wert von ϱ in dieser Rechnung benutzt, was für MgO einen Fehler bis zu 50 kcal oder 5% der Gitterenergie bedeutet, aber bei den anderen Salzen wegen des größeren Gitterabstandes einen kleineren Fehler, besonders da wir glauben, daß der ϱ-Wert bei den Salzen mit annähernd gleich großen Ionen doch näher an $0{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm liegt. Die hier berechnete Gitterenergie für MgO und wahrscheinlich auch für MgS, ist dann bis zu etwa 50 kcal zu groß, während die für die anderen Salze wahrscheinlich richtiger sind. Dieser von der Ungenauigkeit in ϱ stammende Fehler ist von einer anderen Größenordnung als bei den Alkalihalogeniden, wo er nur etwa 1 kcal beträgt.

Ebenso wie bei den Alkalihalogeniden werden hier die Gitterenergien durch Berechnung der Lösungswärmen der Ionen und der Elektronenaffinitäten geprüft.

Tabelle 1 enthält die Gitterkonstanten, die verschiedenen additiven Anteile der Gitterenergien, die Gitterenergien selbst, die Lösungswärmen der zu 0° K gekühlten Salze in Wasser bei 291°, und schließlich die Summen von Gitterenergie und Lösungswärme, die gleich der Summe der Energieänderungen beider Ionen bei Lösung aus dem Gaszustand bei 0° K in einer unendlichen Menge Wasser bei 291° K ist. Die Unterschiede dieser letzten Werte für die Oxyde und Sulfide desselben Metalls sind der Unterschied der Lösungswärme von $S^=$ und $O^=$, und sollten daher vom Metall unabhängig sein. Da uns nur Differenzen interessieren, macht es nichts aus, daß wir dabei eigentlich Reaktionen wie $O^= + H_2O \rightarrow 2\,OH^-$ betrachten. Die Differenzen sind 195, 175, 171 und 177 kcal für die Mg-, Ca-, Sr und Ba-Salze; sie zeigen keine größere Abweichung als zu erwarten war.

Man sieht aus Tabelle 1, daß der van der Waalssche Anteil der Gitterenergie vernachlässigt werden kann, was nicht überraschend ist.

Tabelle 2 enthält die für die Berechnung der Elektronenaffinitäten notwendigen Wärmeinhaltsänderungen bei 0° K (Energieänderungen) bei verschiedenen Reaktionen. Dabei erfordern nur die Sublimationswärmen der Metalle eine Erläuterung. Die hier benutzten Werte sind aus einer Dampfdruckmessung, die in der Mitte des experimentell untersuchten Gebiets gewählt ist, mit Hilfe der aus dem Nernstschen Satz berechneten Entropieänderung bestimmt. Die Werte sind nicht mit dem z. B. in den I. C. T. gegebenen Temperaturabfall des Dampfdruckes der Flüssigkeiten im Einklang, der eine etwa zweimal so große Verdampfungswärme gibt, und der sogar auch dann noch zu groß ist, wenn man die Entropie der Flüssigkeit vernachlässigt. In der Originalarbeit von Ruff und Hart-

Tabelle 1. Gitterenergien und Lösungswärmen der gasförmigen Ionen.

			Mg O	Ca O	Sr O	Ba O	Mg S	Ca S	Sr S	Ba S
I	Kürzester Gitterabstand r_0	cm · 10^8	2,09	2,39	2,63	2,80	2,55	2,77	2,99	3,20
II	Coulombscher Anteil der Gitterenergie	erg/Molekül · 10^{12}	— 76,3	— 66,7	— 60,6	— 57,0	— 62,5	— 57,5	— 53,3	— 49,8
III	Van der Waalsscher Anteil der Gitterenergie		— 0,1	— 0,2	— 0,2	— 0,3	— 0,2	— 0,2	— 0,2	— 0,2
IV	Abstoßungsanteil der Gitterenergie		11,5	9,3	7,8	7,0	7,4	6,8	6,0	5,3
V	Nullpunktsschwingungsenergie . .		0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
VI	Gesamte Gitterenergie Summe II bis V		— 64,7	— 57,4	— 52,9	— 50,2	— 55,2	— 50,9	— 47,4	— 44,6
VII	Gesamte Gitterenergie		— 939	— 831	— 766	— 727	— 800	— 737	— 686	— 647
VIII	Wärmeinhaltsänderung bei der Reaktion $MX_{Kr}\,(0^0) \rightarrow M^{++}_{Aq} + X^{--}_{Aq}\,(291^0)$	kcal	— 72	— 85	— 96	— 102	— 16	— 4	— 5	— 5
IX	Wärmeinhaltsänderung bei der Reaktion $M^{++}_{Aq} + X^{--}_{Aq}\,(291^0) \rightarrow M^{++}_{Gas} + X^{--}_{Gas}\,(0^0)$.		1011	916	862	829	816	741	691	652

Tabelle 2. Energieänderung, gleich Wärmeinhaltsänderung bei 0° K in kcal.

	Reaktion	Salz							
		Mg O	Ca O	Sr O	Ba O	Mg S	Ca S	Sr S	Ba S
I	$MX_{Kr} \rightarrow M^{++}_{Gas} + X^{--}_{Gas}$ . . . . . Gitterenergie	939	831	766	727	800	737	686	647
II	$MX_{Kr} \rightarrow M_{Kr} + {}^1/_2 X_2$ (Normalzustand bei 291° K) Bildungswärme	145	151	140	133	81	113	112	110
III	$M_{Kr} \rightarrow M_{Gas}$ . . . . . Verdampfungswärme	34	44	39	38	34	44	39	38
IV	${}^1/_2\,X_2$ (Normalzustand 291° K) [1] $\rightarrow X_{Gas}$	59	59	59	59	66	66	66	66
V	$M_{Gas} \rightarrow M^{+}_{Gas} + e^-$ . . . . . Erstes Ionisierungspotential	176	140	131	120	176	140	131	120
VI	$M^{+}_{Gas} \rightarrow M^{++}_{Gas} + e^-$ . . . . . Zweites Ionisierungspotential	345	272	253	230	345	272	253	230
VII	$MX_{Kr} \rightarrow M^{++}_{Gas} + X_{Gas} + 2e^-$. Summe II bis VI	749	666	622	580	702	635	601	564
VIII	$X^{--}_{Gas} \rightarrow X_{Gas} + 2e^-$ . . . . . Elektronenaffinität VII—I	- 190	- 165	- 144	- 147	- 98	- 102	- 85	- 83

[1]) V. Kondratiev, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 70, 1930.

mann[1]) merken die Autoren diese Schwierigkeit und geben für die Verdampfungswärme empirisch aus den Siedepunkten bestimmte Werte an, die mit unseren gut übereinstimmen. Da wir großes Vertrauen zu den thermodynamischen Gleichungen haben, schlagen wir hier den Gebrauch folgender Konstanten in der Dampfdruckformel vor, die sicher außerhalb des experimentellen Gebiets besser passen als die der I. C. T. oder der Originalarbeiten:

$$\log_{10} P_{\text{Atm.}} = -218{,}5\, A/T - B,$$

wo $A = \Delta H$ in kcal und $B = 0{,}2185\, \Delta S$ in cal pro grad, mit den Werten

Metall	Mg	Ca	Sr	Ba
$A_{\text{Flüssig}}$	33	42	37	37
$B_{\text{Flüssig}}$	5,17	5,65	5,00	5,05
A_{Fest}	35	44	40	39
B_{Fest}	5,60	6,08	5,43	5,49

In der letzten Reihe von Tabelle 2 stehen die Elektronenaffinitäten *für zwei* Elektronen von Sauerstoff und Schwefel, berechnet aus den verschiedenen Salzen. Als Mittelwerte geben wir:

$$2\,e^- + O_{\text{Gas}} \rightarrow O^{=}_{\text{Gas}}, \quad \Delta E\,(0^0\,\text{K}) = -150 \pm 50\ \text{kcal},$$

$$2\,e^- + S_{\text{Gas}} \rightarrow S^{=}_{\text{Gas}}, \quad \Delta E\,(0^0\,\text{K}) = -\ 90 \pm 50\ \text{kcal}.$$

Man kann versuchen, eine ganz rohe Abschätzung der Elektronenaffinitäten zu erhalten durch Vergleich und Extrapolation verschiedener Ionisationspotentiale. Die Wurzeln der Ionisationspotentiale einer bestimmten Elektronenkonfiguration liegen gegen die Kernladung aufgetragen angenähert auf einer geraden Linie. Daher kann man aus der Reihe der Reaktionen $Ne^+ \rightarrow Ne^{++}$, $F \rightarrow F^+$ mit den Energieänderungen 945 und 390 kcal und deren Wurzeln 30,7 und 19,7 eine Energieänderung von 50 kcal für die Reaktion $O^- \rightarrow O$, also die erste Elektronenaffinität des Sauerstoffs, extrapolieren. Ähnlich erhält man für die erste Elektronenaffinität des Schwefels 65 kcal.

Die lineare Extrapolation der Wurzeln der Energieänderungen der Reihe von Reaktionen $Na^+ \rightarrow Na^{++}$, $Ne \rightarrow Ne^+$, $F^- \rightarrow F$ führt zu einer negativen Wurzel der Energieänderung der Reaktion $O^{=} \rightarrow O^-$, was bedeutet, daß die Extrapolation für diesen Fall nicht mehr richtig und die Energieänderung wahrscheinlich negativ ist. Entsprechendes gilt für Schwefel.

[1]) O. Ruff u. H. Hartmann, ZS. f. anorg. Chem. **153**, 29, 1924.

Diese stark negativen Elektronenaffinitäten scheinen uns zu keinem Widerspruch zu führen[1]). Die Gitterenergien für Kristalle aus einwertigen Ionen, z. B. (Mg^+O^-), würden fast genau ein Viertel der oben berechneten betragen. Bei Benutzung der berechneten zweiten und abgeschätzten ersten Elektronenaffinitäten würden die Energien dieser Kristalle in allen Fällen noch immer um 100 bis 150 kcal höher als die der zweiwertigen Kristalle sein.

[1]) Schon die erste Abschätzung der Elektronenaffinität von Sauerstoff und Schwefel von M. Born und W. Gerlach (ZS. f. Phys. **5**, 433, 1921) mit Hilfe der älteren Gittertheorie führte beim Sauerstoff ($O^= \rightarrow 0$) zu negativen Werten, was diese Autoren zu Zweifeln an der Genauigkeit der elektrostatischen Gittertheorie führte. Gegenüber der neuen Theorie sind diese Zweifel schwerlich aufrechtzuhalten.

Über die Resonanzeindringung von α-Teilchen in den Aluminiumkern.

Von **K. Diebner** und **H. Pose** in Halle a. d. S.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1932.)

Die Poseschen Messungen über die Anregung des Al-Kerns zur H-Strahlemission durch α-Strahlen werden unter veränderten Versuchsbedingungen wiederholt. Er ergibt sich, daß bei der kürzesten H-Strahlgruppe Reichweite und Ausbeute mit der Primärenergie variieren. Die beiden weiterreichenden Gruppen werden nur von charakteristischen Primärenergien erzeugt, sie zeigen also das Verhalten, das bei einer Resonanzeindringung von α-Strahlen in den Kern zu erwarten ist.

Bei Messungen über die Zahl und Reichweite der von Po-α-Strahlen aus Al und Fluor ausgelösten H-Strahlen untersuchte H. Pose[1]) insbesondere die Abhängigkeit der Intensität und Energie der einzelnen H-Strahlgruppen von der Primärenergie. In Analogie zu den Elektronenstoßversuchen, bei denen ja der Zusammenhang zwischen Energie der Elektronen und der Intensität der erzeugten Linien als Anregungsfunktion bezeichnet wird, kann man auch hier von einer Anregungsfunktion sprechen, wenn man den Zusammenhang zwischen Energie der α-Strahlung und Intensität und Energie der ausgelösten Protonen betrachtet. Wie aus den oben genannten Versuchen erhellt, gibt es, rein äußerlich betrachtet, zwei verschiedene Typen der Anregungsfunktionen von Protonengruppen, bei dem einen verändert sich Energie und Intensität mit der Primärenergie in der Weise, daß mit zunehmender α-Strahlreichweite mehr und weiterreichende Protonen erzeugt werden, bei dem anderen Typus von Protonengruppen zeigt sich ein deutlich ausgeprägtes Maximum der Intensität bei einer bestimmten Primärenergie, während sich die Reichweite der H-Strahlen nicht ändert. Das dem zweiten Typus entsprechende Verhalten wurde als Resonanz zwischen der Energie der α-Teilchen und den Kerneigenschwingungen gedeutet.

Um diese Ergebnisse weiter zu sichern, wurden die Poseschen Messungen am Al unter variierten Versuchsbedingungen wiederholt. Über die Ergebnisse dieser Versuche sei im folgenden berichtet.

Messungen. Treffen α-Teilchen unter dem Winkel 2ε (Fig. 1) auf eine Al-Folie, die in der Figur in zehn dünne Schichten unterteilt gezeichnet und insgesamt so dick ist, daß die α-Strahlen des Präparats in ihr

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930.

vollständig abgebremst werden, so entspricht jedem Wert der Foliendicke ein bestimmter Wert der α-Strahlenenergie. Das Wesen der Resonanzeindringung ist nun so, daß nur innerhalb eines kleinen, in der Figur schraffiert gezeichneten Intervalls der α-Strahlen die H-Teilchen der Resonanzgruppe erzeugt werden.

Zum experimentellen Nachweis der Resonanzstelle kann man folgendermaßen verfahren: 1. Schichten I bis X der Al-Folie werden sukzessive, beginnend mit I, ersetzt durch eine andere nicht H-Strahlen emittierende Substanz, Gold oder Luft. Beobachtet wird, daß zunächst die Zahl der H-Teilchen in der Gruppe konstant bleibt, dann aber, wenn die Folien I bis VI nicht mehr aus Al bestehen, verringert wird und schließlich beim Ersetzen der Folien I bis VII durch Gold verschwindet. Da man das Bremsvermögen der Folien kennt, ist somit die Resonanzstelle festgelegt.

Fig. 1.

Die zweite Möglichkeit ist die, von der anderen Seite her die Al-Folie durch Gold zu ersetzen, also beginnend bei Folie X. Auch hierbei beobachtet man zunächst Konstanz der Teilchenzahl und dann rasche Abnahme.

Die dritte Möglichkeit ist, alle Folien bis auf eine durch Gold oder ein anderes Bremsmaterial zu ersetzen. Es wird hierbei zunächst, wenn die Folien I, II bis V aus Al bestehen, kein H-Strahleffekt beobachtet, erst wenn Folie VI oder VII aus Al sind, beobachtet man H-Strahlen, bei den weiteren Foliennummern tritt dann wieder kein H-Teilchen auf.

Pose verfuhr bei seinen Messungen nach der ersten und zweiten Methode, die hier zu beschreibenden Versuche wurden entsprechend der dritten und der zweiten Möglichkeit angestellt. Die Versuchsanordnung war so, daß im ersten Falle die α-Strahlen durch Goldfolien oder eine Luftschicht bis zu dem gewünschten Betrage abgebremst wurden, dann auf eine Al-Schicht von 4,2 mm Luftäquivalent trafen und den Rest ihres Weges wieder in Gold zurücklegten. Bei der zweiten Versuchsreihe trafen unabgebremste α-Teilchen auf eine Al-Schicht, deren Dicke von 2 bis 20 mm Luftäquivalent variiert wurde, in Stufen von 1 bis 4 mm Luftäquivalent.

Die Messung der H-Strahlen geschah mit einer neu aufgebauten Apparatur, die in ihrer Anordnung ähnlich der von H. Pose beschriebenen ist. Die α-Strahlen des Po-Präparates, dessen Stärke zu Beginn der Messungen

einem halbseitig gemessenen Sättigungsstrom von 1500 elst. Einh. entsprach, trafen unter einem Öffnungskegel von $\pm 27^0$ auf die Al-Folie. Der Winkel, unter dem die Öffnung der Ionisationskammer von der Al-Folie aus erschien, betrug etwa 8^0. Bei der einen Meßreihe wurde eine Al-Folie von 4,2 mm Luftäquivalent verwendet und die Primärenergie der α-Strahlen durch Variation der Dicke der Luftschicht zwischen Präparat und Al-Folie, oder bei höheren Primärabsorptionen durch zwischengelegte Goldfolien geändert. Auf diese Weise läßt sich das für die Erzeugung von H-Strahlen im Al wirksame Intervall der α-Strahlreichweite in kleinen Stufen ändern. Für jedes derartige Intervall der Primärenergie wurde eine vollständige Absorptionskurve der H-Strahlen gemessen. Insgesamt sind sieben verschiedene derartige Intervalle ausgemessen. Die zu einigen dieser Intervalle gehörigen Absorptionskurven der H-Strahlen zeigt Fig. 2. Als Ordinaten sind die Ausbeuten an H-Teilchen pro 10^8 α-Teilchen, als Abszissen die H-Strahlabsorption in Zentimeter Luft (0^0, 760 mm) aufgetragen. Bei der höchsten Primärenergie, $R_a = 3{,}7$ bis 3,2 cm, tritt die kürzeste Gruppe A mit hoher Besetzungszahl und 26,5 cm Reichweite auf. Außerdem ist die längste Gruppe C mit 58 cm Reichweite vorhanden. Bei dem nächsten Intervall, $R_a = 3{,}5$ bis 3,0 cm, ist in Gruppe A die Teilchenzahl kleiner geworden, und auch die Reichweite hat sich deutlich verringert. Gruppe C tritt wieder auf, aber nunmehr mit höherer Besetzungszahl. Erstreckt sich der α-Strahlbereich von 2,7 bis 2,2 cm Reichweite, so erscheint die Gruppe A nunmehr schwach besetzt, und es tritt noch die Gruppe B mit etwa 47 cm Reichweite auf, Gruppe C fehlt vollständig. Bei weiterer Verringerung der Pirmärenergie, R_a von 2,7 bis 2,1 cm, ist die Gruppe A gerade noch angedeutet, Gruppe B erscheint jetzt aber viel stärker besetzt, Gruppe C fehlt. Aus diesen Daten, zu denen noch drei weitere Meßbereiche hinzukommen, erhellt deutlich der Resonanzcharakter der Gruppen B und C. Gruppe A zeigt dagegen ein anderes Verhalten.

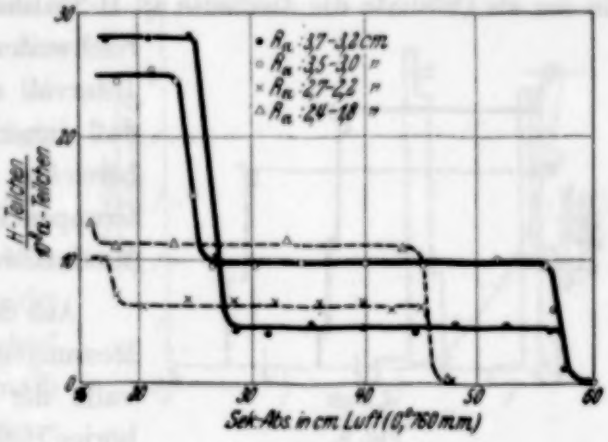


Fig. 2.

Obwohl die Bereiche der Primärenergie noch ziemlich breit sind, läßt sich doch, da die einzelnen Intervalle übereinandergreifen, für kleine α-Strahlbereiche von 1 bis 2 mm der zugehörige H-Strahleffekt ermitteln.

Ergänzt wurden diese Versuche durch eine weitere Meßreihe, bei der unabgebremste α-Strahlen auf die Al-Folie trafen, deren Dicke aber nun in Stufen von 2 bzw. 1 mm Luftäquivalent vergrößert wurde. Hierbei wurden nicht mehr vollständige Absorptionskurven der H-Teilchen gemessen, sondern für die einzelnen Gruppen nur je ein Absorptionspunkt. Bei dieser Meßreihe erhält man also den H-Strahleffekt für Intervalle der Primärenergie, die alle bei $R_a = 3{,}7$ cm beginnen und bei einem wählbaren unteren Wert enden. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Fig. 3, in der als Ordinate die Ausbeute an H-Teilchen, als Abszissen die Minimalreichweiten der α-Strahlen für jedes Intervall aufgetragen sind. Man sieht, daß innerhalb eines kleinen α-Strahlbereiches die Teilchenzahlen der Gruppen B und C rasch bis zu ihrem Maximalwert ansteigen.

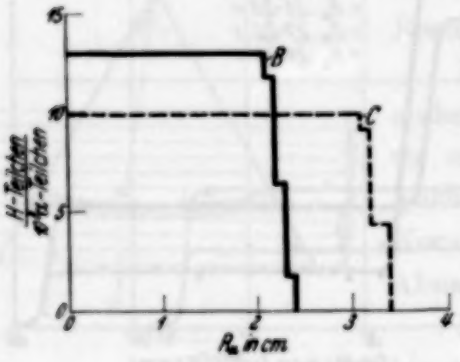


Fig. 3.

Aus den in Fig. 2 und 3 dargestellten Messungen läßt sich nun für kleine Intervalle der Primärreichweite der zugehörige H-Strahleffekt ermitteln. Tabelle 1 zeigt in der ersten Spalte die Intervalle der Primärreichweiten, in Spalte 2 die Gesamtzahl der H-Teilchen für dieses Intervall und ihre Zahl pro 1 mm Al-Folie in der Gruppe A,

Tabelle 1.

Intervalle der Primärreichweiten cm	Gruppe A		Gruppe B		Gruppe C	
	Gesamtzahl	Zahl pro 1 mm Al	Gesamtzahl	Zahl pro 1 mm Al	Gesamtzahl	Zahl pro 1 mm Al
3,7—3,4	15,5	5,2	0	0	0	0
3,4—3,2	8,2	4,1	0	0	4,4	2,2
3,2—3,1	4,1	2,1	0	0	4,8	4,8
3,1—3,0			0	0	0,8	0,3
3,0—2,8	4,7	1,6	0	0		
2,8—2,7			0	0	0	0
2,7—2,5	2,1	1,0	0	0	0	0
2,5—2,4	0,8	0,4	0	0	0	0
2,4—2,3			1,8	1,8	0	0
2,3—2,2	0,7	0,35	4,7	4,7	0	0
2,2—2,1			5,4	5,4	0	0
2,1—1,8	—	—	1,2	0,4	—	—
1,8—1,3	—	—	0	0	—	—

Spalte 3 und 4 dasselbe für die Gruppen B und C. Aus dieser Tabelle ergibt sich die Verteilungskurve der H-Teilchen über die Primärreichweiten (Fig. 4). Als Ordinaten sind die Ausbeuten an H-Teilchen pro 10^8 α-Teilchen und 1 mm Al-Schicht, als Abszissen die α-Strahlreichweiten aufgetragen. Man erkennt, daß die Gruppen B und C innerhalb kleiner Bereiche der Primärreichweiten erzeugt werden, daß dagegen bei Gruppe A der Verlauf ein ganz anderer ist. Bei der Gruppe B liegt die Resonanzstelle bei einer mittleren α-Strahlreichweite von 2,2 cm, bei der Gruppe C bei 3,2 cm. Aus Fig. 4 erhellt, daß die Resonanzreichweiten über etwa 4 mm verwaschen erscheinen. Es fragt sich nun, wieweit die Verwaschung bedingt ist durch die Versuchsanordnung oder wieweit man auf eine Verwaschung des Resonanzniveaus im Kern schließen kann. Da der Öffnungswinkel der auf das Al treffenden α-Strahlen 27° beträgt, sind die Flächen gleicher α-Strahlenergie in der Al-Folie bereits merklich gekrümmt. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, bewirkt diese Krümmung, daß die schief auftreffenden α-Strahlen innerhalb der Folie ein etwas anderes Energieintervall besitzen als die senkrecht auftreffenden. Mißt man die H-Teilchenzahlen in Abhängigkeit von der Dicke der Al-Folie, wie dies Fig. 4 zeigt, so werden mit langsam ansteigender Foliendicke zunächst nur die seitlichen α-Strahlen die charakteristische Energie innerhalb der Folie besitzen, und erst mit weiter wachsender Schichtdicke haben alle innerhalb des Winkels von 27° auftreffenden α-Teilchen die notwendige Resonanzenergie. Es resultiert also eine scheinbare Verwaschung der Resonanzgruppen, die sich aber durch eine einfache geometrische Betrachtung abschätzen läßt. Bei der Gruppe C beträgt diese Verwaschung 0,7 mm α-Strahlreichweite, bei der Gruppe B, die erst bei dicken Al-Folien angeregt ist, beträgt sie 2 mm. Nach Abzug dieser Verwaschungen resultiert für die Unschärfe der Resonanzenergie bei der Gruppe B: $R_a = 2{,}2 \pm 0{,}1$ cm, bei der Gruppe C: $R_a = 3{,}2 \pm 0{,}15$ cm. Diese Werte haben aber nur die Bedeutung einer oberen Grenze, denn Inhomogenitäten der Folien und damit der α-Strahlreichweiten, deren Einfluß sich nicht abschätzen läßt, können ebenfalls eine Verbreiterung der Resonanzenergie vortäuschen.

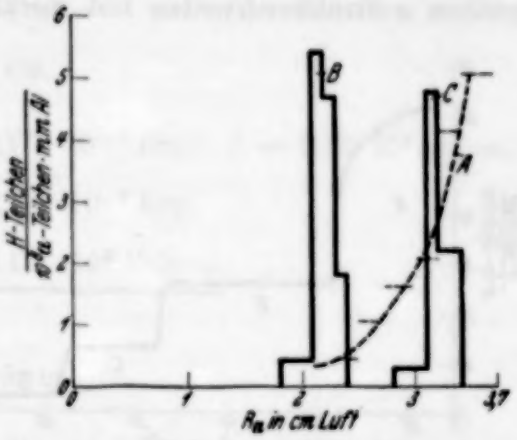


Fig. 4.

Die Gruppen B und C liefern also selbst bei dicken Al-Schichten wohldefinierte Reichweiten. Anders verhält sich hierbei die Gruppe A. In dieser Gruppe werden von allen α-Strahlreichweiten H-Teilchen erzeugt, deren Zahl und Reichweite aber in hohem Grade von der Primärenergie abhängt. Bei dicken Al-Folien wird also die Gruppe A keine scharf definierte Reichweite mehr besitzen. Durch Überlagerung verschiedener Reichweiten bei verschiedenen α-Strahlenergien ergibt sich nun eine starke Verwaschung. In Fig. 5 sind die gemessenen Reichweitengruppen für eine dicke Al-Schicht (20 mm Luftäquivalent) gezeichnet. Außer den drei bekannten Gruppen A, B und C ließ sich noch eine vierte Gruppe D nachweisen[1]). Die Reichweite der Gruppe D wurde zu etwa 68 cm bestimmt, und sie tritt nur bei den größten α-Strahlreichweiten mit merklicher Besetzungszahl auf. Leider erwies sich unser Poloniumpräparat zum Schluß als zu schwach, um einigermaßen sauber die Anregungsbedingungen der Gruppe D zu untersuchen.

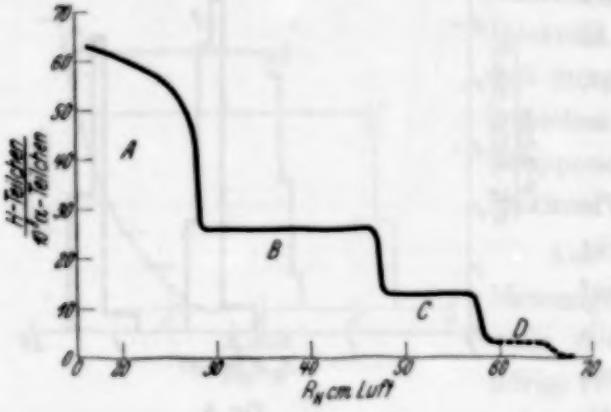


Fig. 5.

Deutung der Ergebnisse. Der Resonanzcharakter der Gruppen B und C dürfte nach diesen Messungen sichergestellt sein. In einem solchen Falle wird das α-Teilchen dem Kern eingebaut. Durch das Hinzupacken eines α-Teilchens wird ein Energiebetrag P frei, der zusammen mit dem Energiebetrag des auftreffenden α-Teilchens dem herausfliegenden Proton und dem Kern mitgeteilt wird. Durch P ist demnach, unter Vernachlässigung der kleinen Ablösearbeit für das Proton, die Energie des Niveaus, auf das das α-Teilchen fällt, bestimmt. P ist gegeben durch:

$$P = \frac{m_H v_H^2}{2} + \frac{M V^2}{2} - \frac{m_a v_a^2}{2},$$

wo m_H, v_H, M, V und m_a, v_a Masse und Geschwindigkeit des H-Teilchens, des Kerns und des auftreffenden α-Teilchens bedeuten. Vernachlässigt ist hierbei die kleine Ablösearbeit für das Proton. Aus den Resonanzenergien der α-Teilchen und den Radien r der Kreise, auf denen die Ge-

[1]) Die Gruppe D ist zuerst in Wien gemessen worden, und wir danken Herrn Prof. Kirsch, der uns brieflich hiervon Mitteilung machte.

schwindigkeitsvektoren der unter verschiedenen Winkeln zum Primärstrahl emittierten H-Strahlen einer Gruppe enden, berechnet sich dann P folgendermaßen:

$$P = \frac{m_H r^2}{2} \cdot \frac{M + m_H}{M} + \frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2}\left(\frac{m_\alpha}{M + m_H} - 1\right).$$

Der Betrag von r ist von Pose[1]) für die Gruppen B und C aus Messungen mit fünf Winkeln zwischen α- und H-Strahlen ermittelt worden. Der Wert von r ist deshalb genauer bekannt als das aus den Reichweiten bei *einem* Winkel ermittelte v_H, das zur Bestimmung von P auch ausreichen würde. Es ergibt sich:

Gruppe B:

$$R_\alpha = 2{,}2 \pm 0{,}1 \text{ cm},$$

$$\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} = (5{,}86 \pm 0{,}17) \cdot 10^{-6} \text{ Erg}; \quad r = 3{,}52 \cdot 10^9 \text{ cm/sec},$$

$$P = (5{,}67 \pm 0{,}17) \cdot 10^{-6} \text{ Erg},$$

$$P = (3{,}57 \pm 0{,}11) \cdot 10^6 \text{ Volt} \cdot \text{e}.$$

Gruppe C:

$$R_\alpha = 3{,}2 \pm 0{,}15 \text{ cm},$$

$$\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} = (7{,}52 \pm 0{,}24) \cdot 10^{-6} \text{ Erg}; \quad r = 3{,}73 \cdot 10^9 \text{ cm/sec},$$

$$P = (5{,}54 \pm 0{,}21) \cdot 10^{-6} \text{ Erg},$$

$$P = (3{,}49 \pm 0{,}13) \cdot 10^6 \text{ Volt} \cdot \text{e}.$$

Beide Resonanzgruppen haben innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Energietönungen P, das α-Teilchen fällt in beiden Fällen auf dasselbe Niveau, das vermutlich das tiefste freie Niveau ist.

Bei der Gruppe A hat die Energietönung im Mittel einen kleinen positiven Wert, $+ 0{,}05 \cdot 10^{-6}$ Erg. Wie aus Tabelle 2 zu ersehen, ist die Änderung der H-Strahlenenergie, Spalte 3, innerhalb der Meßgenauigkeit gleich der Änderung der Primärenergie, Spalte 2. Pose hat die Gruppe A gedeutet als „normales" Eindringen eines α-Teilchens in den Kern, wobei nach dem Herauswerfen des H-Teilchens das α-Teilchen den Kern nur mit einem wenig von Null verschiedenen Energiebetrag verläßt, also praktisch

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **67**, 194, 1931.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5
Intervall der Primärreichweite cm	ΔE_α $E_{3,45} - E_\alpha \cdot 10^6$ Erg	ΔE_H $E_{26,2} - E_H \cdot 10^6$ Erg	R_H exp. cm	$P \cdot 10^6$ Erg
$\underbrace{3{,}7-3{,}2}_{3{,}45}$	—	—	26,2	+ 0,14
$\underbrace{3{,}5-3{,}0}_{3{,}25}$	0,31	0,38	24,2	+ 0,04
$\underbrace{3{,}0-2{,}5}_{2{,}75}$	1,11	1,25	20	— 0,07
$\underbrace{2{,}7-2{,}2}_{2{,}45}$	1,62	1,69	18	— 0,03
$\underbrace{2{,}4-1{,}8}_{2{,}1}$	2,23	2,14	16,2	+ 0,15

Für P ergibt sich als Mittelwert: $+ 0{,}05 \cdot 10^{-6}$ Erg

seine ganze Energie an H-Teilchen und Kern abgibt. Nach Gamows[1]) Überlegungen würde für diesen Fall folgen, daß

$$E_p = E_a - E_p^0$$

wird, wo E_p die Energie des herausgeschleuderten Protons, E_a die Energie des auftreffenden α-Teilchens und E_p^0 die kleine Ablösearbeit des Protons bedeutet. Vernachlässigt ist hierbei der kleine Energiebetrag, den der Kern erhält. Diese Deutung bietet nun theoretisch einige Schwierigkeiten, denn es ist nach Gamow zu erwarten, daß das auftreffende α-Teilchen nicht seine gesamte Energie an das Proton abgibt, sondern daß es auch jeden kleineren Energiebetrag dem Proton mitteilen kann, so daß die Energie der Protonen alle Werte zwischen Null und $E_a - E_p^0$ annimmt. Das bedeutet aber, daß die Gruppe A verwaschen erscheint, was mit dem Experiment keineswegs im Einklang ist.

Eine zweite theoretische Möglichkeit, daß nämlich das α-Teilchen auf ein angeregtes Kernniveau eingebaut wird, liefert zwar scharfe Reichweiten bei definierter α-Strahlenergie, aber es ist schwer einzusehen, warum dann nicht ebenfalls nur Übergänge von den Resonanzniveaus bis zu diesem angeregten Niveau stattfinden. Die Deutung dieser Gruppe bietet deshalb noch einige Schwierigkeiten.

[1]) G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Leipzig 1932, S. 120.

Die Gruppe D wurde nicht näher untersucht, und es läßt sich deshalb über ihr Zustandekommen wenig aussagen. Auffallend ist die große Reichweite der Protonen dieser Gruppe. Nimmt man an, was ja naheliegend ist, daß die schnellsten α-Teilchen des Po hierbei ohne Resonanz bis auf das Grundniveau fallen, so kommt man zu Protonenreichweiten von etwa 64 cm. Es scheint aber, daß die Gruppe D noch weiter reicht, bis zu etwa 68 cm. Wenn sich diese große Reichweite als reell herausstellt, müßte es noch ein tieferes α-Niveau im Kern geben, doch läßt sich das nach unseren Versuchen nicht entscheiden.

Die Ergebnisse dieser Messungen stellen eine Bestätigung und Erweiterung der Poseschen Versuche dar. Durch feinere Unterteilung der α-Strahlintervalle lassen sich die Resonanzstellen sehr viel besser ermitteln, und man kann auch die Resonanzbreite der Gruppen B und C abschätzen. Aus Poses Messungen folgte, daß die Resonanzstellen der Gruppen B und C innerhalb der α-Strahlintervalle von 2,5 bis 2,2 bzw. 3,6 bis 3,1 cm liegen. Die jetzigen Messungen ergeben für die entsprechenden Intervalle 2,3 bis 2,1 bzw. 3,35 bis 3,05 cm. Beide Ergebnisse zeigen also befriedigende Übereinstimmung.

Die Gruppe A hat ebenfalls dasselbe Verhalten, wie es Pose fand, indes ließ sich hier infolge der besseren Versuchsbedingungen und der größeren Meßgenauigkeit sehr deutlich zeigen, daß die Gruppe A bei definierter Primärenergie mit vollkommen scharf definierter Reichweite auftritt.

Untersuchungen von Chadwick, Constable und Pollard[1]) zeigten beim Al drei erheblich verwaschene Gruppen, doch läßt sich diese Verwaschung, wie Pose diskutiert hat[2]), durch die Unschärfe der Winkelbedingungen erklären. In einer kurzen Notiz wiesen Chadwick und Constable[3]) darauf hin, daß bei neueren Versuchen auch in Cambridge die Resonanzstellen vom Al gefunden worden sind.

---

[1]) J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931.

[2]) H. Pose, ZS. f. Phys. **72**, 528, 1931.

[3]) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Nature **129**, 289, 1932. *Anmerkung bei der Korrektur.* Die Verfasser haben ihre Versuchsergebnisse unterdessen ausführlicher publiziert [Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932]. An Stelle der hier gefundenen drei (vier) Gruppen und zwei Resonanzstellen finden Chadwick und Constable acht Gruppen und vier Resonanzstellen. Wenn unsere Versuche es auch durchaus möglich erscheinen lassen, daß die einzelnen Gruppen eine Feinstruktur besitzen, also bei Vergrößerung des Auflösungsvermögens durch Verwendung stärkerer Präparate in mehrere sehr eng benachbarte trennbar sein könnten, so würde das doch den Verlauf der Ab-

Im Widerspruch zu diesen Ergebnissen stehen Versuche von E. Steudel[1]), der in einer kurzen Notiz berichtet, daß beim Al keine Resonanzanregung von H-Strahlen zu finden sei. Da die Messungen von Steudel bisher noch nicht ausführlich publiziert sind, ist die Ursache dieser Diskrepanz einstweilen noch ungeklärt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Poseschen Ergebnisse über die Anregung des Al-Kernes zur H-Strahlemission mit Po-α-Strahlen durch die hier beschriebenen umfangreicheren und in bezug auf die Versuchsbedingungen exakteren Versuche vollständig reproduziert worden sind. Es ergibt sich, daß die beiden weiterreichenden H-Strahlgruppen durch Resonanzeindringung der α-Teilchen erzeugt werden. Die kürzeste Gruppe ist in ihrer Besetzungszahl und Reichweite abhängig von der Primärenergie. Für kleine Intervalle der α-Strahlreichweiten ist die Gruppe in bezug auf Reichweite und Teilchenzahl homogen.

Für ihr Interesse und die Unterstützung unserer Arbeit danken wir Herrn Prof. G. Hoffmann und Herrn Prof. St. Meyer in Wien. Einige Hilfsapparate unserer Meßanordnung verdanken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Halle a. d. S., Institut für Experimentalphysik der Universität.

---

sorptionskurven nicht ändern. Die *stark verwaschenen* Gruppen, die Chadwick und Constable beim Al finden, sind jedoch keinesfalls im Einklang mit den von uns gefundenen *scharf definierten* Gruppen, und es erscheint uns auch der Nachweis der vier Resonanzstellen wenig überzeugend.

[1]) E. Steudel, Naturwissenschaften **19**, 1044, 1931.

Temperaturabhängigkeit der Plastizität und Zugfestigkeit von Steinsalzkristallen.

Von **Walter Theile** in Halle a. d. S.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1932.)

An vier verschiedenen Steinsalzarten werden für Zug senkrecht zur Würfelebene die *Verfestigungskurven für kleine Dehnungen*, sowie die *Zugfestigkeiten* von *Zimmertemperatur bis* 600° C bestimmt. *Verformung und Verfestigung sind nicht athermischer Natur*, sie werden im untersuchten Temperaturgebiet durch steigende Temperatur begünstigt. Die bei 600° C erhaltene *Maximalverfestigung beträgt das 1000fache der Spannung bei Plastizitätsbeginn*; die Zerreißfestigkeit von rund 10000 g/mm² entspricht den in Zimmertemperatur an belastet abgelöstem Steinsalz erhaltenen Festigkeiten (7000 bis 12000 g/mm²) und reicht bis auf eine Größenordnung an die theoretische Gitterfestigkeit von 200000 bis 400000 g/mm² heran.

§ 1. Aufgabe. Die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität ist von E. Schmid und Mitarbeitern für eine Reihe von bereits in Zimmertemperatur plastischen Metalleinkristallen (Zn, Cd, Al, Mg) untersucht worden[1]). Gegenüber der hohen Plastizität dieser Stoffe, welche Dehnungen um mehrere hundert Prozent zulassen, sind bei Salzkristallen in Zimmertemperatur nur so geringe Verformungen[2]) möglich, daß diese Kristalle für homogene Beanspruchungen längere Zeit hindurch geradezu als spröde angesehen werden konnten[3]). Eine merkliche Plastizität sollte erst oberhalb 200° C eintreten, über das Verhalten bei höheren Temperaturen liegen bisher nur qualitative Beobachtungen vor[4]). Zur Ermöglichung des Vergleichs mit stark plastischen Kristallen[5]) schien es daher von Wichtigkeit, eine genauere Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Plastizität des Steinsalzes vorzunehmen und insbesondere die erzielbaren Höchstverfestigungen zahlenmäßig festzulegen.

§ 2. Kristallmaterial und Versuchsausführung. Die Kohäsionsgrenzen der in dieser Arbeit benutzten Steinsalzarten für Zug senkrecht zur Würfel-

[1]) W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **64**, 845, 1930; **71**, 703, 1931; W. Fahrenhorst u. E. Schmid, ebenda **64**, 845, 1930; W. Meissner, M. Polanyi u. E. Schmid, ebenda **66**, 477, 1930; E. Schmid, ZS. f. Elektrochem. **37**, 447, 1931.

[2]) Vgl. F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930.

[3]) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924; E. Schmid u. O. Vaupel, ebenda **56**, 308, 1929.

[4]) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky, a. a. O., insbesondere S. 295/296.

[5]) A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 581, 1931; Metallwirtsch. **10**, 831, 847, 1931.

ebene in Zimmertemperatur sind zum Teil auf Grund früherer Arbeiten des Instituts[1]) in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Kohäsionsgrenzen der untersuchten Steinsalzarten für Zug senkrecht zur Würfelspaltebene in Zimmertemperatur.

NaCl Nr.	Herkunft bzw. Fundort	Streckgrenze S g/mm²	Mittlere Zerreißgrenze Z g/mm²
S 1	Schmelzflußkristall aus de Haen-NaCl Nr. 186	149 ± 3	221 ± 7
2 I	Frei aufgewachsener Kristall aus Wieliczka	$94 \pm 3{,}2$	160 ± 16
2 B	Großer Kristallblock aus Wieliczka	~ 205	242 ± 18
8 I	Kristallblock aus Heilbronn	~ 310	$350 \pm 12{,}5$
13	Kristallplatte aus Staßfurt	1120 ± 35	1250 ± 100

Die Versuche wurden ausschließlich an unbearbeiteten Würfelspaltstäbchen für Zug senkrecht zur Würfelebene durchgeführt[2]); die Stäbchenquerschnitte betrugen 3 bis 7 mm², die freie Länge meist um 10 mm bei einer Gesamtlänge von etwa 25 mm. Die Stäbchen wurden in Messingfassungen mit hinterdrehten Bohrungen (Durchmesser 6 mm) eingekittet, in die Belastungsvorrichtung frei drehbar eingehängt und mittels Hebelübertragung und Schwimmer erschütterungsfrei und stetig belastet. Sie befanden sich hierbei in der Achse eines elektrischen Röhrenofens, der Temperaturen bis 600° C einzustellen ermöglichte; meist wurde in Luft erhitzt, bis 260° C wurden auch Ölbäder angewendet. Der verlängerte Lastarm des Hebels betätigte eine Spiegelvorrichtung, die für 800- bis 4000fache Vergrößerung benutzt wurde. Die durch die Belastung bewirkten plastischen Längenänderungen wurden damit photographisch registriert.

Die Hauptschwierigkeit derartiger Versuche beruht auf der Dehnbarkeit und Temperaturunbeständigkeit der Kittstoffe, nachdem das bei Metallkristallen gebräuchliche Einklemmen sich hier wegen der weitgehenden

[1]) F. Blank, a. a. O.; G. F. Sperling, ZS. f. Phys. **74**, 476, 1932; H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932.

[2]) Für die (inhomogene) *Biegung* von Steinsalzstäbchen wurden von G. Schröder, Dissertation Greifswald 1914 (Mitt. d. Naturwiss. Ver. f. Neuvorpommern **45**, 1913) Versuche bei 100 und 200° C angestellt, deren sehr unregelmäßigen Ergebnisse nur qualitative Bedeutung besitzen.

Sprödigkeit des Kristallmaterials als undurchführbar erwies. Nach längeren Vorversuchen wurde das folgende Rezept als einigermaßen brauchbar befunden: zwei Volumenteile hochwertigen Portlandzementes und ein Teil Chamottemehl, sowie etwas Braunsteinpulver werden mittels eines tropfenweise zugesetzten Gemisches (1 : 1) von Natronlauge und konzentrierter Kochsalzlösung zu einem nicht zu feuchten, gerade knetbaren Brei angerührt, einige Sekunden durchgeknetet und hierauf in die auf einer Zentrierbank befindliche Messingfassung gefüllt. Die Dauer des Abbindens liegt zwischen 5 und 6 Tagen, der entstandene Kitt ist feuerbeständig; wird er dagegen nach Ausglühen in kaltem Wasser abgeschreckt, dann sinkt die Härte des Kittes ab, was zur Leerung der Fassungen benutzt worden ist.

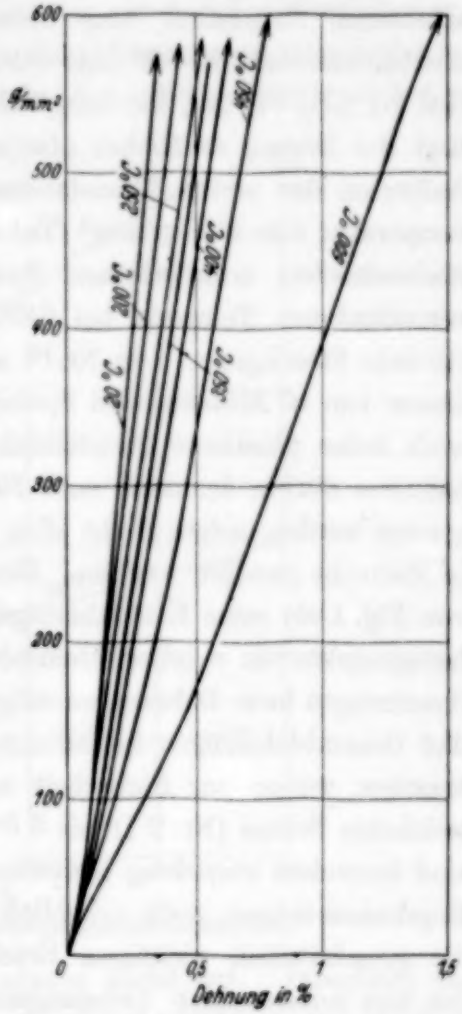


Fig. 1. Eichkurven der Kittdehnung. (Dehnungskurven von Na Cl Nr. 13 aus Staßfurt.)

Die Prüfung mittels eingekitteter Stäbchen aus Federstahl, Messing und Flußeisen zeigte, daß bei allen Temperaturen vom Kitt herrührende bleibende Verlängerungen zu berücksichtigen sind, die allerdings gut reproduziert werden konnten. Zur Bestimmung der für eingekittete Steinsalzstäbchen erforderlichen Korrekturen wurde ein besonders hartes Steinsalzmaterial (Nr. 13) gewählt, dessen Eichkurven für die meist benutzten Versuchstemperaturen in Fig. 1 wiedergegeben sind. Die Kurven von Federstahl, Messing und Na Cl Nr. 13 stimmen für Zimmertemperatur miteinander überein, für die beiden ersteren, in diesem Bereich sicherlich rein elastischen Stoffe angenähert auch bei höheren Temperaturen. Im Gegensatz zu den später zu besprechenden Verfestigungskurven der plastischen Salze (Fig. 2ff.) findet sich bei dem harten Salz Nr. 13 wie bei den geprüften Metallstäbchen für den in Fig. 1 wiedergegebenen Spannungs-

bereich bis 550 g/mm² und alle Versuchstemperaturen der gleiche, nach oben schwach gekrümmte Verlauf, der demnach praktisch nur durch die Dehnung des Kittstoffes verursacht sein kann, zumal die rein elastischen Dehnungen bei der angewandten Vergrößerung noch unmerklich bleiben.

Da der Kristall bis zur Beendigung des Versuchs höchstens 10 Minuten auf erhöhter Temperatur verweilt, konnte ferner für alle in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse eine nennenswerte thermische Entfestigung des Kristallmaterials, soweit eine solche überhaupt in Frage kommen könnte (bei Nr. 2B, 8I, 13), für ausgeschlossen gelten. Bei Nr. 13 insbesondere liegt der Beginn deutlicher plastischer Verformung — ermittelt aus dem Auftreten der ersten Translationsstreifen (Streckgrenze) — in Zimmertemperatur mit 1120 g/mm² (Tabelle 1) weit oberhalb des für die übrigen Steinsalzarten erforderlichen Spannungsbereiches (< 400 g/mm²); nach *neunstündigem* Tempern bei 640° C sinkt die in Zimmertemperatur bestimmte Streckgrenze von Nr. 13 auf 100 g/mm² [1]), so daß für 600° C, eine Dauer von 10 *Minuten* und Spannungen < 150 g/mm² in Fig. 1 sicherlich noch keine plastische Kristalldehnung vorliegen konnte. Ähnliche Verhältnisse dürfen demnach auch für alle niedrigeren Temperaturen vorausgesetzt werden, sofern nicht allzu große Spannungen bzw. Verlängerungen in Betracht gezogen werden. Eine gesicherte Benutzung der Eichkurven von Fig. 1 als reine Kittdehnungskurven zur Bestimmung der reinen Verfestigungskurven weicher Steinsalzarten ist demnach nur für beschränkte Spannungen bzw. Dehnungen möglich. Die Apparatur war so eingerichtet, daß Gesamtdehnungen bis zu etwa 4% photographisch registriert werden konnten, wovon zur Sicherheit nur 2,5%, im unbedenklichen Falle des weichsten Salzes (Nr. 2 I) bis 3,5% ausgewertet wurden. Diese Grenzen sind besonders vorsichtig bemessen und hätten, wie Fig. 1 und die übrigen Ergebnisse zeigen, noch erheblich weiter hinausgeschoben werden können; die grundsätzlich wichtigen Erscheinungen sind indes bereits innerhalb des hier untersuchten Dehnungsintervalls festzustellen.

§ 3. Temperaturabhängigkeit der Verfestigungskurven für kleine Dehnungen. Die benutzte einheitliche Belastungsgeschwindigkeit wurde mehrfach nachkontrolliert und betrug 150 g/sec (20 bis 40 g/mm² · sec). Wegen der Unmerklichkeit elastischer Dehnungen wurde die *wahre plastische Dehnung* einfach aus den photographisch registrierten Verlängerungen

[1]) Diese Werte sind von Herrn Dr. E. Rexer anläßlich einer besonderen Untersuchung über das Tempern von Salzkristallen (ZS. f. Phys. **75**, 777, 1932) ermittelt und freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

nach Abzug der jeweiligen „Kittverlängerung" durch Division mit der freien Länge des Kristallstäbchens bestimmt und wird in Prozenten angegeben. Die jeweiligen Spannungen wurden auf den Anfangsquerschnitt bezogen.

Die Verformung der Stäbchen erfolgte für die benutzte Zugrichtung senkrecht zu einer Würfelebene für alle Temperaturen durch zweischarig-gekreuzte Gleitung längs Rhombendodekaederebenen, wobei die im polarisierten Licht auftretenden Spannungslinien der einen Schar deutlich verstärkt erschienen; die beiden übrigen, zur Zugrichtung geometrisch gleichberechtigten Dodekaederscharen traten in den gleichmäßig gedehnten

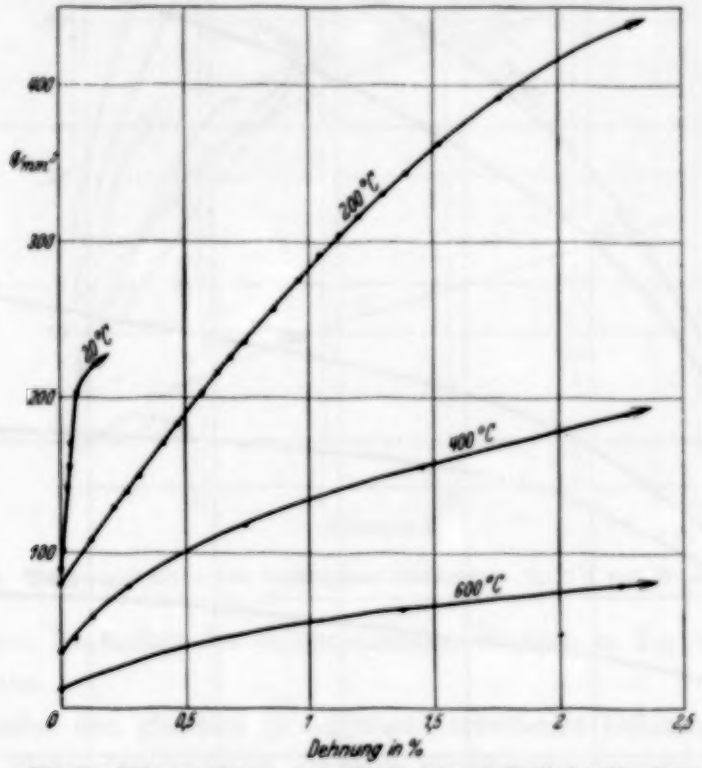


Fig. 2. Dehnungskurven von NaCl-Schmelzflußkristallen S 1.

Kristallteilen auch bei höheren Temperaturen nicht auf. Innerhalb des registrierten Dehnungsbereichs können die Gleitschichten — allenfalls von Zimmertemperatur abgesehen[1]) — noch als genügend eben und unter 45° zur Zugrichtung geneigt betrachtet werden; Gitterdrehungen fanden nur bei größeren Dehnungen in höherer Temperatur statt (§ 4). Die Gleitrichtungen in den wirksamen Dodekaederebenen entsprechen also im Registrierbereich zwei Würfelflächendiagonalen, so daß die jeweilige Schubspannung parallel zu einer dieser Richtungen genau die Hälfte der wirkenden Zugspannung beträgt. Wenn im nachfolgenden als *Dehnungskurven* die

[1]) Vgl. H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 442, 1932, Fig. 7.

Zugspannungen in Abhängigkeit von der plastischen Dehnung aufgetragen sind, so kann man sie auch als *Verfestigungskurven* lesen, wobei dann der Ordinatenmaßstab zu verdoppeln ist.

Die erhaltenen Dehnungskurven sind in den Fig. 2 bis 5 dargestellt; im allgemeinen sind jene Kurven wiedergegeben, deren Versuchsstäbchen beim anschließenden Zerreißversuch (§ 4) Höchstwerte lieferten. Für ver-

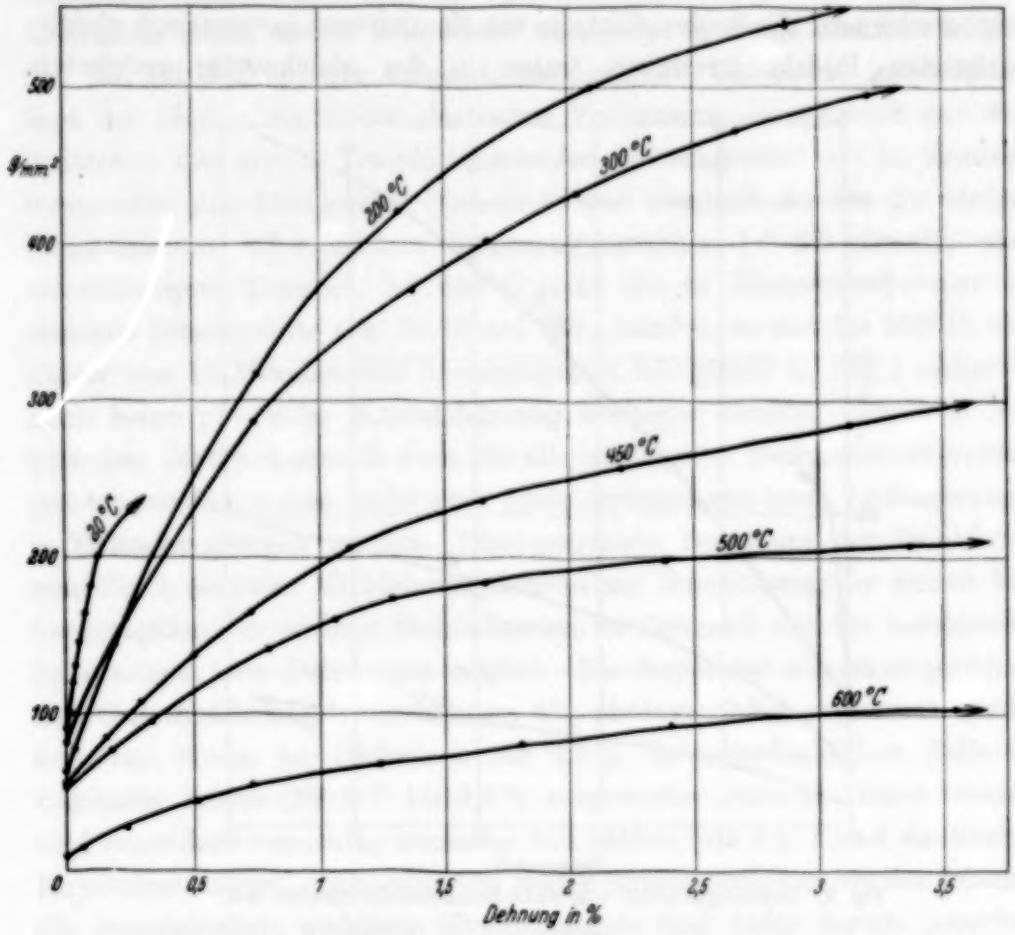


Fig. 3. Dehnungskurven des verformungsfrei aufgewachsenen natürlichen Steinsalzkristalls Nr. 2 I von Wieliczka.

schiedene unter sonst gleichen Bedingungen geprüfte Stäbchen ergaben sich außerhalb der Fehlergrenzen liegende systematische Abweichungen, die nur zum geringeren Teile von Verschiedenheiten des individuellen Kittverhaltens herrühren dürften. Die Abweichungen scheinen desto geringer zu sein, je kleiner der Unterschied der Zerreißwerte, doch sind auch hier sichere Verschiedenheiten anzunehmen, die nur auf Ungleichmäßigkeiten der Verformung (beginnende Einschnürungen?) oder der Verfestigung (z. B. herrührend von der gegenseitigen Durchkreuzung der

beiden Gleitsysteme) zurückgeführt werden können. Trotz alledem sind die Verfestigungskurven der verschiedenen Temperaturstufen deutlich unterscheidbar; allein für das Heilbronner Steinsalz Nr. 2B bestehen gröbere Abweichungen im Temperaturgebiet von 300 bis 450° C, wie auch aus dem

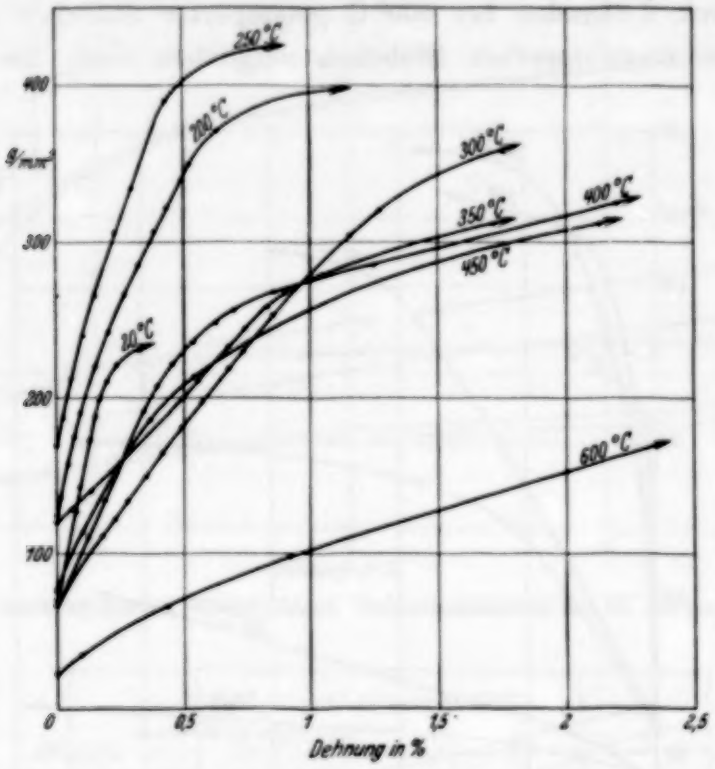


Fig. 4. Dehnungskurven des natürlichen Steinsalzes Nr. 2B von Wieliczka.

gegenseitigen Verhalten der entsprechenden Kurven in Fig. 4 entnommen werden kann.

Die unter den gleichen Bedingungen erhaltenen Dehnungskurven der einzelnen Steinsalzarten sind deutlich voneinander verschieden und für

Tabelle 2.

Ausmaß der Dehnungen an der Elastizitäts- bzw. Streckgrenze verschiedener Steinsalzarten für Zug senkrecht zur Würfelebene in Zimmertemperatur.

Kristall Nr.	Photochemisch bestimmte Elastizitätsgrenze g/mm²	Elastische Höchstdehnung %	Streckgrenze, bestimmt durch den Beginn äußerer Translationsstreifung g/mm²	Plastische Dehnung an der Streckgrenze %
S 1	~ 45	ber. 0,0011 gef. < 0,005	149	0,03
2 I	—	—	94	< 0,005
2 B	—	—	~ 205	0,18
8 I	—	—	~ 310	0,035

das individuelle Kristallmaterial als charakteristisch anzusehen. Die Unterschiede bleiben bis zu 400° C erheblich, bei 600° C dagegen ist eine beginnende Angleichung unverkennbar (Fig. 6). Den Einfluß einer vorangegangenen längeren Wärmebehandlung zeigt Fig 7, wo Dehnungskurven durch 6 Stunden bei 600° C getemperter Stäbchen Nr 2B mit solchen von ungetemperten Stäbchen verglichen sind; die Ergebnisse

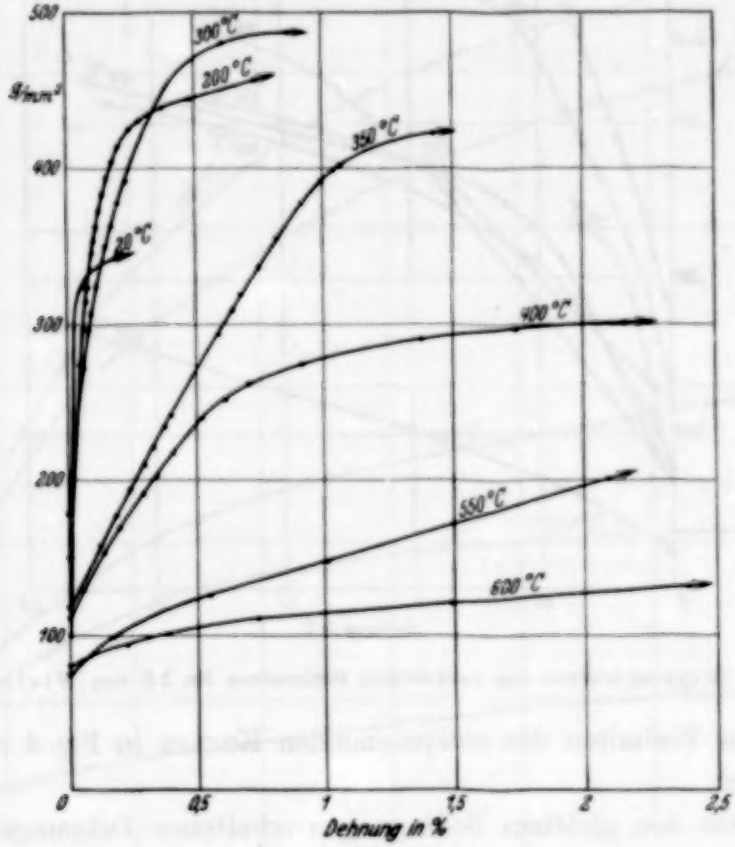


Fig. 5. Dehnungskurven des natürlichen Steinsalzes Nr. 8 I von Heilbronn.

belegen zugleich, daß die Folgen der durch den Versuch selbst bewirkten Wärmebehandlung von jenen einer längeren Einwirkung wesentlich verschieden sind.

Über die mittels der Kurven erhaltenen Dehnungen bei der Elastizitätsgrenze[1]) bzw. Streckgrenze gibt Tabelle 2 Aufschluß. Wie in Verbindung mit Fig. 2 und 3 zu sehen ist, stellt die mittels der Translationsstreifung bestimmte Streckgrenze des Kristalls Nr. 8 1 und 2 I anscheinend keine Streck- oder Proportionalitätsgrenze im Sinne der technischen Festigkeits-

[1]) Vgl. A. Smekal, Vortrag am 8. Int. Kongr. f. Photographie, Dresden, August 1931.

lehre dar, wohl aber bei dem (schon vorverfestigten) Kristallmaterial Nr. 2 B (Fig. 4) und 8 I (Fig. 5). Bemerkenswert ist, daß die plastische Dehnung an der Streckgrenze des Schmelzflußkristalls (S 1) um soviel größer ist als jene

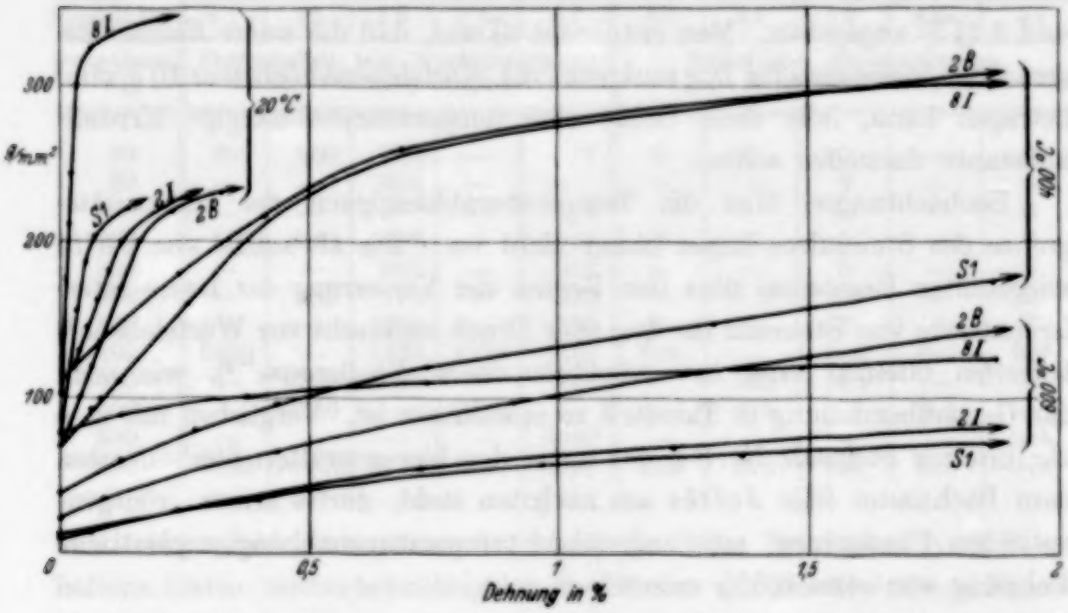


Fig. 6. Dehnungskurven verschiedenen Steinsalzmaterials bei 20, 400 und 600° C.

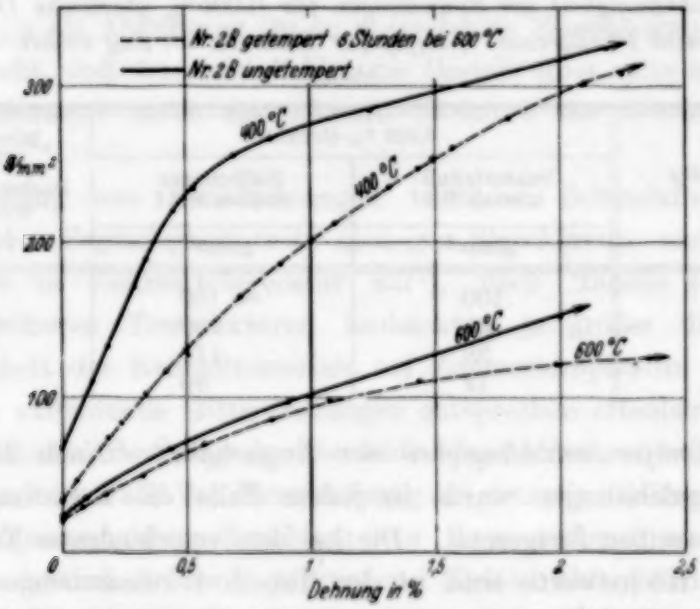


Fig. 7. Dehnungskurven ungetemperter und getemperter Steinsalzstäbchen von Na Cl Nr. 2 B.

des ausgezeichneten natürlichen Kristalls Nr. 2 I, woraus wohl auf eine größere Homogenität des Schmelzflußkristalls zu schließen ist. Diese Homogenität scheint auch darin zum Ausdruck zu gelangen, daß die am

Schmelzflußkristall erhaltenen Dehnungskurven (Fig. 2) die regelmäßigsten von allen untersuchten Kristallarten sind. Die einer plastischen Dehnung um 0,005% entsprechenden Spannungen sind für einige der untersuchten Kristallarten, insbesondere für Schmelzflußkristalle, in den Tabellen 3 und 5 (§ 5) angegeben. Man entnimmt daraus, daß die *wahre Elastizitätsgrenze* des Steinsalzes für Zug senkrecht zur Würfelebene höchstens 10 g/mm² betragen kann, falls diese Größe eine temperatur*un*abhängige Kristallkonstante darstellen sollte.

Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der Elastizitätsgrenze des Steinsalzes liegen bisher nicht vor. Die als solche von Joffé mitgeteilten Ergebnisse über den Beginn der Verzerrung der Laue-Interferenzflecke von Steinsalz für Zug oder Druck senkrecht zur Würfelebene[1]) betreffen offenbar eine Art „röntgenoptische Fließgrenze"[2]), wie auch der Gegenüberstellung in Tabelle 3 zu entnehmen ist. Verglichen mit dem Heilbronner Steinsalz Nr. 8 I, das unter den hier geprüften Steinsalzarten dem Bachmuter Salz Joffés am nächsten steht, dürfte seiner „röntgenoptischen Fließgrenze" eine angenähert temperaturunabhängige plastische Dehnung von etwa 0,6% zuzuordnen sein.

Tabelle 3.

Temperaturabhängigkeit der Spannungen für 0,005% plastische Dehnung sowie „röntgenoptische Fließgrenze" (Joffé) für Steinsalz bei Zug senkrecht zur Würfelebene.

Temperatur	0,005 %-Grenze		„Röntgenoptische Fließgrenze"
	Schmelzfluß-kristall S 1	Heilbronner Steinsalz 8 I	Bachmuter Steinsalz (nach Joffé)
° C	g/mm²	g/mm²	g/mm²
20	100	~ 160	900[3])
200	80	~ 160	450
400	38	112	250
600	12	80	130

§ 4. Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit. Nach Registrierung der Anfangsdehnungen wurde in jedem Falle die Belastungssteigerung bis zum Zerreißen fortgesetzt. Die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Höchstwerte sind in der Tabelle 4 zusammengestellt, wobei

[1]) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924, Fig. 6, Kurve I.

[2]) Vgl. A. Smekal, Kohäsion der Festkörper. Handbuch der Mechanik, herausgegeben von Auerbach-Hort, Bd. IV, 2, 1931; S. 100—101, 106—107.

[3]) An bewässertem Steinsalz bestimmt.

Tabelle 4.
Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit, sowie der Besonderheiten des Verformungsvorganges verschiedener Steinsalzarten für Zug senkrecht zur Würfelreißebene.

Kristall Nr.	S I	2 I	2 B	2 Ba	8 I	S I	2 I	2 B	2 Ba	8 I
Temperatur ° C	Zugfestigkeit, bzw. Normalspannung (Höchstwerte) in g/mm²					Reißwinkel, Einschnürungen „Schneidenbildung"				
20	252	260	260	—	367	0	0	0	—	0
80	—	—	304	—	—	—	—	0	—	—
150	—	—	—	—	465	—	—	—	—	0
200	582	640	490	—	515	E	E	0	—	0
250	—	—	505	—	523	—	—	0	—	0
300	—	880	770	—	552	—	E E	13°	—	0
350	—	—	2180	—	760	—	—	E	—	E
400	5430	—	3400	4230	1042	Sch	—	Sch	Sch	25°
450	—	6290	5300	—	—	—	Sch	Sch	—	—
500	—	9650	—	6800	—	—	Sch	—	Sch	—
550	—	—	—	—	3040	—	—	—	—	Sch
600	7760	10300	6710	7120	6300	Sch	Sch	Sch	Sch	Sch

auch einige mit getemperten Stäbchen (Nr. 2 Ba) des Salzes Nr. 2 B erhaltene Daten mitberücksichtigt sind. Ebenso wurden die äußeren Eigentümlichkeiten der Verformung festgehalten, wie Gitterdrehung um einen bestimmten Reißwinkel, Einschnürung (*E*) und „Schneidenbildung" (*Sch*), wobei letzteres als Abkürzung für so weitgehende Einschnürungen an der Reißstelle steht, daß der Kristall hier die Gestalt eines spitz zulaufenden Keiles, abgestumpft durch das schmale Rechteck der Würfelreißfläche, besitzt.

Die Bildung von Einschnürungen tritt bei Schmelzflußkristallen besonders hoher Zugfestigkeit trotz niedriger Streckgrenze nach Schönfeld bereits in Zimmertemperatur auf[1]), nach Tabelle 4 wird sie bei desto höheren Temperaturen beobachtet, je größer die mittlere Zerreißfestigkeit des Kristallmaterials bei Zimmertemperatur (Tabelle 1). Gelegentlich auftretende Gitterdrehungen entsprechen offenbar einer fallweise deutlicheren Bevorzugung des einen der beiden wirksamen Gleitsysteme. Auch im Falle der Einschnürung ist stets ein Gleitsystem durch verstärkte Spannungsdoppelbrechung vor dem anderen ausgezeichnet, wobei dann deutlich S-förmig gekrümmte Gleitschichten auftreten. Ab 400° C verstärkt sich die Einschnürung zur „Schneidenbildung". Fig. 8 zeigt das Aussehen der Oberfläche eines bei 600° C gerissenen Stäbchens (Nr. 8 I) in der Nähe einer neben der „Schneidenbildung" entstandenen

[1]) H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 442, 1932, Fig. 8.

zweiten Einschnürung. Die höchsten Zugfestigkeiten werden von 200 bis 300° C aufwärts bezeichnenderweise bei den unverformten Kristallarten Nr. 2 I und S I mit den kleinsten mittleren Zerreißfestigkeiten in Zimmertemperatur gefunden; das am meisten vorverfestigte natürliche Kristallmaterial (Nr. 8 I) zeigt zwischen 200 und 300° C eine auffallend langsame Festigkeitszunahme und bleibt daraufhin bei höheren Temperaturen hinter allen übrigen Kristallarten zurück, wie das auch schon bei den Verfestigungskurven (Fig. 6) zu erkennen ist. Tieftemperatur-Vorverfestigung scheint demnach für Verformung und Verfestigung bei hohen Temperaturen hinderlich zu sein; das wird bestätigt durch das Verhalten getemperter Stäbchen (Nr. 2 Ba), die deutlich größere Hochtemperatur - Zugfestigkeiten liefern als die entsprechenden ungetemperten (Nr. 2 B).

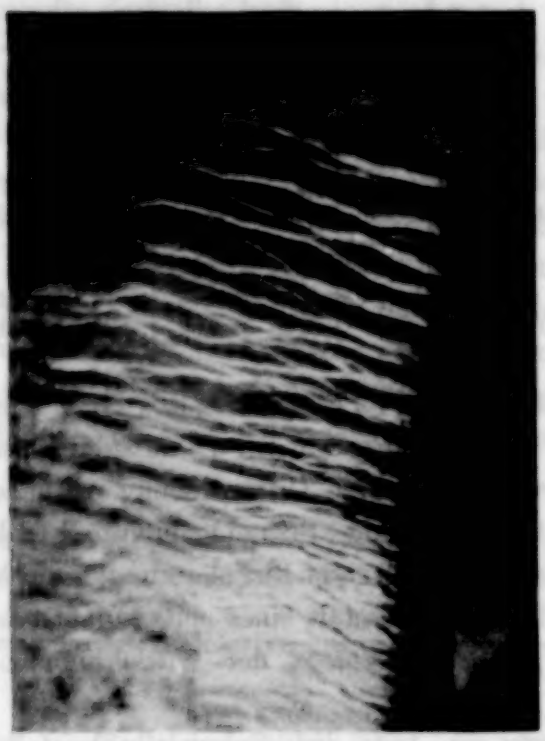


Fig. 8.
Oberfläche eines bei 600° C zerrissenen Steinsalzstäbchens von Na Cl Nr. 8 I (etwa 20fache Vergrößerung).

§ 5. Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse. Während bei den bisher geprüften plastischen Metallkristallen, abgesehen von Helium- und Wasserstofftemperaturen, eine *Abnahme* der Höchstverfestigungen mit zunehmender Temperatur erhalten wird, *zeigt Steinsalz mindestens bis* 600° C *eine systematische Zunahme der Höchstverfestigungen*, so daß dieser (Tieftemperatur-) Verfestigungstypus hier bei bequem zugänglichen Temperaturen untersucht werden kann. Ein ähnliches Verhalten wie das der Metallkristalle bei gewöhnlichen Temperaturen kommt für Steinsalz, wenn überhaupt, so nur bei noch höheren Temperaturen oder sehr kleinen Belastungsgeschwindigkeiten in Betracht. Die an Steinsalz oberhalb 300° C erzielten Höchstverfestigungen sind im übrigen jenen der Metallkristalle in Zimmertemperatur ebenbürtig, oberhalb 400° C sogar ganz wesentlich überlegen. Die bisher größte *Schubverfestigung* dürfte an den Ag-Einkristallen von

Sachs und Weerts aufgetreten sein[1]); sie beträgt das 90fache, wogegen hier (Tabelle 5) bei 600° C *bis zum 1000fachen* erhalten worden ist.

Tabelle 5.
Temperaturabhängigkeit der Schubverfestigung von Steinsalzkristallen für Zug senkrecht zur Würfelebene.

Schmelzflußkristall S 1				Verformungsfrei aufgewachsener natürlicher Einkristall Nr. 2 I			
Temperatur ° C	0,005 %-Grenze g/mm²	Zugfestigkeit g/mm²	Schubverfestigung	Temperatur ° C	0,005 %-Grenze g/mm²	Zugfestigkeit g/mm²	Schubverfestigung
20	100	252	2,5	20	95	260	2,7
200	80	582	7	200	65	640	10
—	—	—	—	300	84	880	10,5
450	38	5430	140	400	57	6 290	110
—	—	—	—	500	54	9 650	180
600	12	7760	650	600	10	10 300	1000

Der außerordentlich starke *Anstieg* der Schubverfestigung mit der Temperatur (Tabelle 5) zeigt[2]), daß Verformung und Verfestigung ihrem Wesen nach *nicht* allgemein von *athermischem* Charakter[3]) sein können. Wie bereits erwähnt, wird die Hochtemperatur-Verfestigung durch Tieftemperatur-*Vorverfestigung* beeinträchtigt. Die im Hochtemperaturversuch infolge der Verformung entstehenden mechanischen Störungen des Kristalls werden dem Fortgang der Verformung durch die Temperaturbewegung somit leichter angepaßt als bereits vorhandene Tieftemperaturstörungen.

Gegenüber einer Zerreißfestigkeit des Steinsalzes Nr. 2 I von 260 g/mm² in Zimmertemperatur bedeutet eine Hochtemperatur-Zugfestigkeit von rund 10000 g/mm² (Tabellen 4 und 5) eine *sehr weitgehende Annäherung an die theoretische Gitterfestigkeit* von 200000 bis 400000 g/mm². Allerdings ist zu betonen, *daß die erzielte hohe Festigkeit* nicht dem unverformten, sondern *dem mechanisch maximal gestörten Kristall zugehört*; deutliche Abweichungen von der Unversehrtheit und Parallelausrichtung des Gitterbaues treten röntgenoptisch ja bereits bei hundertmal geringeren Verfestigungen auf (vgl. Tabelle 3).

Quantitativ ähnliche Verhältnisse liegen bei der Verformung belastet abgelöster Steinsalzstäbchen in Zimmertemperatur vor. Bei Ablösung

---

[1]) G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **62**, 374, 1930.

[2]) Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 581, 1931; Metallwirtschaft **10**, 831, 847, 1931.

[3]) Wie dies von M. Polanyi u. E. Schmid, Naturwissenschaften **17**, 303, 1929 gefolgert worden war.

im Niveau eines ruhenden Wasserspiegels sind Höchstverfestigungen von 7000 bis 9000 g/mm² erzielt worden[1]), bei Ablösung im Flüssigkeitsinnern bis zu 12000 g/mm² [2]). Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen somit die Auffassung[3]), *daß der Verformungsmechanismus des Steinsalzes durch die Wasserwirkung in Zimmertemperatur zu keinen andersartigen Verfestigungsleistungen befähigt wird als durch Hochtemperatur.*

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. A. Smekal angeregt, dem ich für ihre Förderung zu großem Dank verpflichtet bin. Herrn Prof. J. Eggert und der I. G. Farbenindustrie A.-G. Agfa in Wolfen bei Bitterfeld danken wir sehr für die freundliche Überlassung der benötigten Mengen photographischen Registrierpapiers.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, März 1932.

---

[1]) U. Heine, ZS. f. Phys. **68**, 591, 1931; G. F. Sperling, ebenda **74**, 344, 1932.
[2]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **72**, 613, 1931.
[3]) A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 187, 1931.

Über das Tempern von Salzkristallen.

Von **Ernst Rexer** in Halle a. d. S.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1932.)

Das Verhalten der Zerreißfestigkeit, der makroskopischen sowie ultramikroskopischen Verfolgung von Natriumeinwanderung, der Phosphoreszenz und Röntgenfärbung, endlich der Alkalitätseigenschaften von getemperten Steinsalzkristallen ergibt Verschiedenheiten zwischen den Oberflächenschichten und dem Kristallinnern, die von chemischen Beimengungen des Kristallmaterials herrühren und auch durch langdauernde Wärmebehandlung nicht völlig beseitigt werden können.

Der Einfluß der Wärmevergangenheit auf eine Reihe von strukturempfindlichen Eigenschaften ist für Salzkristalle in letzter Zeit[1]) mehrfach untersucht worden, an unverformten Kristallen insbesondere zur Beurteilung der Mitwirkung geringer Beimengungsgehalte. Im folgenden sind einige Ergebnisse zusammengestellt, welche dartun, daß getemperte Kristalle im allgemeinen nicht mehr als räumlich so homogene Körper anzusehen sind wie ungetemperte.

1. Festigkeitseigenschaften. Streckgrenze S und mittlere Zerreißfestigkeit Z für Zug senkrecht zur Würfelebene von natürlich entstandenem, verfestigtem Kristallmaterial werden durch Tempern herabgesetzt[2]). Derartige Versuche wurden bisher nur an Würfelspaltstäbchen mit 5 bis 10 mm^2 Querschnitt angestellt. Während die Kohäsionsgrenzen der ungetemperten Kristalle bis zu sehr kleinen Querschnitten (0,25 mm^2) herab praktisch unverändert bleiben[3]), *gilt dies bei getemperten Stäbchen nur mehr für die Streckgrenze, wogegen die Höchstwerte der Zerreißfestigkeit einen starken systematischen Anstieg mit abnehmendem Querschnitt zeigen* können.

Solche Versuche wurden an verschiedenen Spaltstücken aus Staßfurt (Material Nr. 10, sowie Nr. 13) und Bachmut (Nr. 11) für 6- bis 9stündige

---

[1]) Zuerst bei M. Polanyi u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **33**, 692, 1925; W. Obreimow u. L. W. Schubnikoff, ebenda **41**, 907, 1927.

[2]) F. Blank, ebenda **61**, 727, 1930.

[3]) Andeutungen für eine geringe Zunahme der Zerreißfestigkeit bei abnehmendem Querschnitt scheinen auch bei ungetemperten Kristallen zu bestehen, doch ist diese, wenn überhaupt reell, jedenfalls größenordnungsmäßig kleiner als die der getemperten Stäbchen.

Temperungen bei 600 und 700° C ausgeführt[1]); ein ziemlich extremes Beispiel davon gibt Fig. 1. Wegen des Gleichbleibens der Streckgrenze tritt bei diesen getemperten Kristallen durch Verringerung der Querdimensionen offenbar eine Begünstigung weitergehender Verformung und Verfestigung ein. Hierbei findet stets zweischarige, mit Einschnürungen verbundene Dodekaedergleitung statt; die beiden Paare sich kreuzender, zur Zugrichtung gleichberechtigter Gleitscharen wechseln oft abschnittsweise einander ab, so daß der Kristall eine knotenförmig gewellte Form

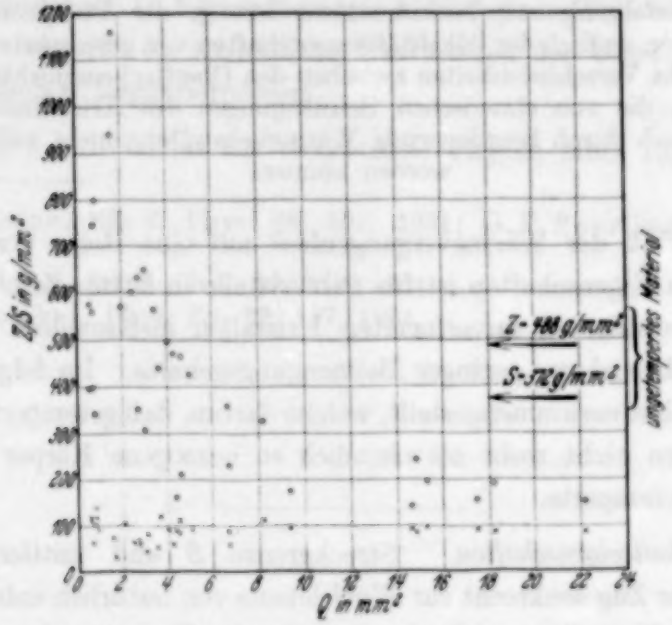


Fig. 1. Zerreißfestigkeit und Streckgrenze von Na Cl-Kristallen aus Staßfurt (Nr. 10). 9 Stunden bei 640° C getempert. ○ Zerreißfestigkeit. × Streckgrenze.

annimmt. Die Würfelreißebenen zeigen Drehungen gegen die Normalstellung bis zu 15°, wodurch auch noch eine gewisse Orientierungsverfestigung hinzukommt; um sie auszuschalten, wurden in Fig. 1 für Z nur die Grenznormalspannungen aufgetragen. Wie im übrigen Versuche von Sperling gezeigt haben[2]), konnte das Sohnckesche Normalspannungs-

[1]) Sämtliche Stäbchen wurden hierbei gleichmäßig langsam im Ofen abgekühlt. Der Einfluß innerer Spannungen bei verschieden großer Abkühlungsgeschwindigkeit ist namentlich bei hochgetemperten Stäbchen bedeutend, wie die folgenden an Salz Nr. 7 erhaltenen Daten zeigen, die für einstündige Temperung bei 780° C erhalten wurden:

a) Im Ofen langsam erkaltet . . . . . $Z = 237 \pm 15$ g/mm
b) An der Luft schnell abgekühlt . . . . . $Z = 443 \pm 40$ „
c) In Aceton-CO_2-Mischung (— 70° C) abgeschreckt . $Z = 740 \pm 50$ „

[2]) G. F. Sperling, ZS. f. Phys. **74**, 477, 1932, Tabelle 3.

gesetz für getemperte Steinsalzstäbchen nur unvollkommen bestätigt werden, was wohl gerade mit der hier besprochenen Querschnittsabhängigkeit zusammenhängen dürfte.

Tempert man größere Steinsalz*blöcke* (Nr. 8) und stellt aus ihnen Spaltstäbchen her, so weist die Zerreißfestigkeit der aus der Oberfläche und aus dem Innern stammenden Stäbchen außerhalb der Fehlergrenzen liegende Verschiedenheiten auf.

2. Makroskopisches Verhalten gegenüber Na-*Einwanderung.* Bei der Einwanderung von Natriumdampf in getemperte Kristalle (Nr. 2 B und 8) nimmt unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Eindringtiefe ab, die Färbung natürlicher Kristalle verändert sich dabei von Braun über Blau nach Rot bzw. bei Schmelzflußkristallen (§ 2) von Blau nach Rot[1]). Die Na-Einwanderung wurde bei den früheren Versuchen stets von der

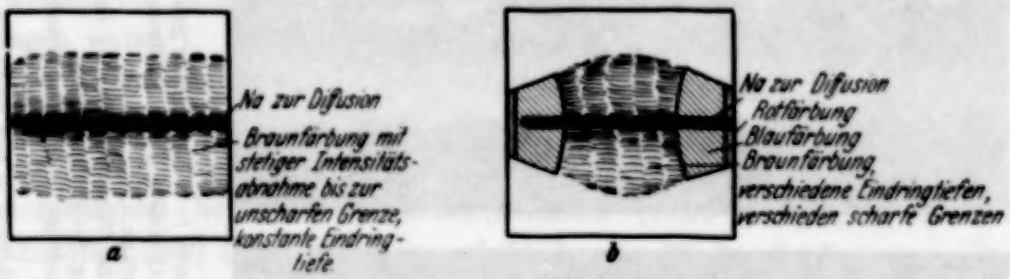


Fig. 2. Schematische Darstellung von Kristallen, die mit Natrium vom Kristallinnern aus gefärbt sind:

a) Ungetempertes
b) 1 Stunde bei 780° C getempertes } **Material von Heilbronn (Nr. 8).**

Oberfläche des getemperten Kristalls aus vorgenommen. Läßt man dagegen das Na vom Kristallinnern aus einwandern, dann kann sich je nach dem Ausmaß der Wärmebehandlung und der Lage des betrachteten Kristallgebietes in bezug auf die Oberfläche ein verschiedenes Verhalten einstellen (Fig. 2). Der Kristall wird hierzu zentrisch angebohrt, die Höhlung mit Na gefüllt und durch eine angepreßte Steinsalzplatte verschlossen. Während das Verhalten der oberflächennahen Schichten den früheren Wahrnehmungen entspricht, findet man im Kristallinnern qualitativ Färbungen bzw. Eindringtiefen, wie sie bei ungetempert gefärbten Kristallen auftreten.

Durch besondere Versuche wurde sichergestellt, daß diese Verschiedenheiten nicht auf Abkühlungseffekte zurückzuführen sind; wird die Diffusion an einem Spaltstück eines getemperten Kristalls durchgeführt, so ist an den Unterschieden von Farbe und Eindringtiefe ohne weiteres zu bestätigen,

[1]) E. Rexer, ebenda **70**, 159, 1931.

welche von den Seitenflächen vor dem Spalten in der Oberfläche des getemperten Kristalls gelegen waren.

3. Ultramikroskopisches Verhalten gegenüber Na-*Einwanderung.* Im ungetemperten natürlichen Kristall (Nr. 2 B und 8) sind die vorwiegend gelben Natrium-Ultramikronen längs innerer Kanäle und Spalten, d. h. sehr

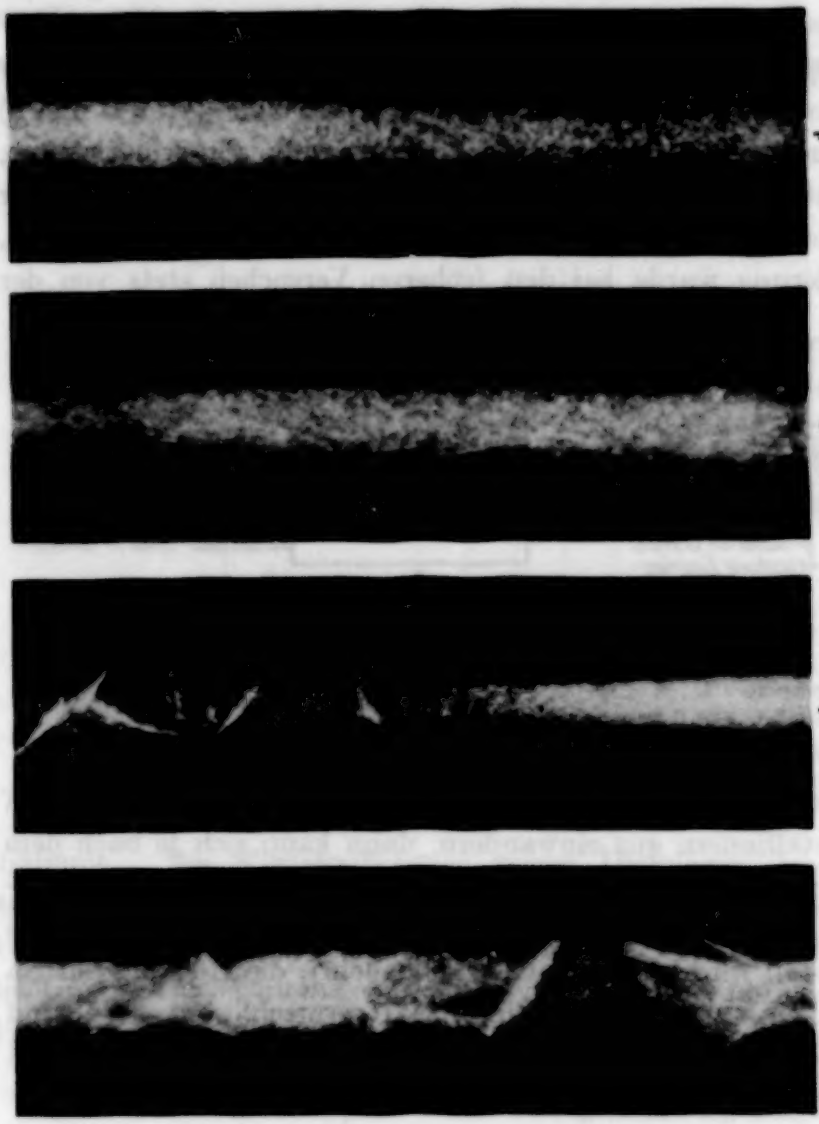


Fig. 3. Anordnung der Natrium-Ultramikronen in verschiedenen Schichttiefen eines 2 Stunden bei 780° C getemperten NaCl-Kristalls von Heilbronn (Nr. 8):
a) Im Innern des Kristalls; grobes Spaltengefüge.
b) In Schichten von 1 bis 2 mm unterhalb der Temperoberfläche; unmittelbarer Übergang vom Spaltengefüge zur regelmäßigen Verteilung der Ultramikronen.
c) Etwas näher der Temperoberfläche; regelmäßige Ultramikronenverteilung mit einigen schwach sichtbaren Spalten.
d) Ganz regelmäßige Anordnung der Ultramikronen in den äußersten Schichten.

unregelmäßig angeordnet; durch das Tempern verschwinden die groben Störungen und es tritt eine gleichmäßige, sehr dichte räumliche Verteilung von blauen bis roten Ultramikronen auf[1]). Die systematische Untersuchung zeigt, daß das zuletzt genannte ultramikroskopische Bild auf die ober-

[1]) E. Rexer, Phys. ZS. **32**, 215, 1931.

flächennahen Schichten der getemperten Kristalle beschränkt ist, während die tieferen Schichten nicht zu hoch getemperter Kristalle qualitativ das ultramikroskopische Aussehen der ungetemperten Kristalle darbieten. Wie die in Fig. 3 wiedergegebenen Tyndallkegel aus verschiedenen Schichttiefen eines 2 Stunden bei 780° C getemperten Heilbronner Kristalls (Nr. 8) erkennen lassen, kann der Übergang vom Spaltengefüge zur regelmäßigen Ultramikronenverteilung ein sehr unmittelbarer sein. Bei hochgetemperten Kristallen (z. B. 24 Stunden bei 780° C) sind die Teilchen bereits auch im Innern regelmäßig angeordnet, wobei ihre räumliche Dichte indes noch sehr viel geringer ist als in den oft nicht mehr auflösbaren Oberflächenschichten.

Wie an den makroskopischen Färbungen, so ist auch im ultramikroskopischen Bild eines nach dem Tempern und vor der Na-Einwanderung gespaltenen Kristalls ohne weiteres festzustellen, welche von den Seitenflächen vor dem Spalten in der Oberfläche des getemperten Kristalls gelegen waren[1]).

4. Phosphoreszenz und Röntgenfärbung. Das schwache Phosphoreszenzvermögen der Kristalle infolge der in ihnen enthaltenen Beimengungen wird sowohl bei natürlichen Kristallen verschiedener Reinheit und Vollkommenheit (Nr. 1, 2 B, 8) wie bei „reinsten" (99,99% NaCl) Schmelzflußkristallen (S 2) durch Tempern erheblich vergrößert. Spaltet man einen getemperten Kristallblock (z. B. 1 bis 3 Stunden bei 780° C) parallel zu einer Temperoberfläche (Fig. 4), so zeigen die „Außenplatten" im Röntgen-

Fig. 4. Schematisches Bild der verstärkten Phosphoreszenzgebiete.
a) „Außenplatte", b) „Innenplatte" } eines getemperten Kristallblockes.

licht gleichmäßige Fluoreszenz, „Innenplatten" dagegen nur in den den Temperoberflächen naheliegenden Randgebieten; die gleiche räumliche Verteilung ergibt das nach Abschalten des Röntgenbündels sichtbare Nachleuchten.

Die Stärke der mit Ultraviolett oder Röntgenlicht bewirkten Gelbfärbung der Steinsalzkristalle wird durch Tempern bei 780° C merklich

[1]) Auch die „natürlichen" Ultramikronen nicht mit Natriumdampf behandelter Kristalle (Nr. 11) zeigten nach der Wärmebehandlung systematisch verschiedene Anzahlen in Oberflächen- und Innenschichten.

erhöht. Wie bereits der Augenschein zeigt und durch lichtelektrisch-photometrische Messung bestätigt wird, besitzen die „Außenplatten" getemperter Kristallblöcke (Fig. 4) eine gleichmäßig verstärkte Gelbfärbung, „Innenplatten" dagegen wieder nur in den Randzonen.

5. Alkalitätsbefunde. Wird Steinsalzpulver getempert, so sind daraus hergestellte Lösungen im allgemeinen alkalischer als jene von ungetempertem Material[1]). Zur Verfolgung der räumlichen Verteilung solcher Alkalitätsänderungen in getemperten Kristallen wurden diese parallel zu einer Temperoberfläche in Schichten zerlegt und je 10 cm^3 daraus hergestellter 0,2 n Lösung mit n/1000 HCl und Methylrot als Indikator titriert. Ein Beispiel dieser Art für drei aufeinanderfolgende, je 1 bis 1,5 mm dicke Schichten verschiedenartig getemperter Heilbronner Kristalle (Nr. 8), bezogen auf das ungetemperte Material, ist in Tabelle 1 mitgeteilt.

Tabelle 1.

Alkalitätsänderungen getemperter Steinsalzkristalle von Heilbronn in cm^3 n/1000 HCl *für je* 10 cm^3 0,2 n *Lösung.*

Schicht Nr.	Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung					
	Ungetempert	400° C 24 Std.	600° C 24 Std.	780° C 18 Std.	780° C 36 Std.	780° C 65 Std.
1	0,0	0,010	0,017	0,022	0,023	0,057
2	0,0	0,003	0,012	0,021	0,033	0,048
3	0,0	0,000	0,005	0,008	0,015	0,038

Bei dem zweiten untersuchten natürlichen Steinsalz aus Staßfurt (Nr. 10) wurde sogar eine noch beträchtlich größere Alkalitätszunahme der Oberflächenschichten festgestellt.

6. Diskussion und Zusammenfassung. Alle im vorstehenden besprochenen Ergebnisse besagen, daß die durch Wärmebehandlung bewirkten Veränderungen von Steinsalzkristallen in den Oberflächenschichten und im Kristallinnern deutliche Verschiedenheiten aufweisen. Das gilt sowohl für verformungsfreies oder verfestigtes natürliches als auch für künstlich aus der Schmelze gezogenes Kristallmaterial. Eine restlose Homogenisierung dürfte nur asymptotisch zu erreichen sein, die erforderlichen Zeiten hängen von der Beschaffenheit des Kristallmaterials, der Temperaturlage und der Kristallgröße ab; bei den hier benutzten Größen von etwa 1 cm^3 sind auch nach mehrtägiger Behandlung bei 780° C noch Verschiedenheiten festgestellt.

[1]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **70**, 159, 1931, § 8, Tabelle 6; H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932, § 3, Tabelle 1.

Die Tempereffekte unverformter kubischer Kristalle im allgemeinen, insbesondere aber die gefundenen Phosphoreszenz- und Alkalitätsänderungen zeigen, daß diese Erscheinungen wesentlich durch chemische Veränderungen des geringen Fremdstoffgehaltes der Kristalle bewirkt sein müssen. Ob die Verschiedenheit der Oberflächenschichten und des Kristallinnern von einer Mitwirkung des Luftsauerstoffs herrührt oder von der Abgabe gasförmiger Zersetzungsprodukte des Kristalls (z. B. Kristallwasser von $CaCl_2$, SO_3 aus Sulfaten usw.), konnte noch nicht entschieden werden.

Herrn Prof. Smekal danke ich auch an dieser Stelle für zahlreiche Ratschläge und Anregungen herzlichst.

Halle a. d. Saale, Institut für theoretische Physik, März 1932.

Elektronenbeugung an Einkristallen[1]).

Von **J. J. Trillat** in Paris und **Th. v. Hirsch** in Planegg b. München.

Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1932.)

Die Beugung von 40 kV-Elektronen an gehämmerten Gold- und Platinfolien wird untersucht. Es wird eine ausgesprochene Faserstruktur (Faserachse ⊥ Folienebene) gefunden. Außer Debye-Scherrer-Kreisen werden auch Einkristallbeugungsbilder beobachtet. Der für die Entstehung dieser Einkristallbeugungsbilder wesentliche Einfluß der plastischen Deformation der Kristalle wird erörtert und experimentell nachgewiesen (Wärmebehandlung). Es werden Versuche durchgeführt, die eine einwandfreie Entscheidung zwischen Flächengitter- und Raumgitter-Interferenzen ermöglichen. Sie führen zu dem Ergebnis, daß es sich um Raumgitter-Interferenzen handelt.

Im Verlauf einiger orientierender Versuche mit einer neu aufgestellten Elektronenbeugungsapparatur haben wir an Blattgoldfolien außer den gewöhnlichen Debye-Scherrer-Kreisen auch *Einkristallinterferenzen* beobachtet. Systematische Versuche führten zu dem Ergebnis, daß man nach einer geeigneten Wärmebehandlung der Goldfolien sehr viel schärfere Interferenzbilder erhält, und bestätigten unsere Auffassung, daß die durch das Hämmern hervorgerufene plastische Deformation der Kristalle für das Zustandekommen dieser Beugungsbilder von wesentlicher Bedeutung ist. Später erhielten wir mit gehämmerten Platinfolien sehr schöne Einkristallinterferenzen, die eine große Ähnlichkeit mit den von S. Kikuchi an natürlichen Glimmerkristallen beobachteten Kreuzgitterinterferenzen hatten. Versuche, bei denen die Folie um eine zum Elektronenstrahl senkrechte Achse gedreht wurde, haben, wie wir glauben, den eindeutigen Beweis erbracht, daß es sich in unserem Falle um einen *dreidimensionalen Beugungseffekt an einem plastisch deformierten Einkristall* handelt.

Experimentelle Anordnung.

Fig. 1 ist eine Skizze der verwendeten Apparatur, die in der Hauptsache nach dem Vorbild des von Ponte[2]) beschriebenen Apparates konstruiert ist. Die Glühkathode liegt an der Hochspannung (30 bis 60 kV Gleichspannung, 1 bis 5 mA), als Anode dient der geerdete Messingkörper des Apparats. Dieser ist mittels eines Schliffes direkt auf der Molekularpumpe (System Holweck) montiert, welche in Verbindung mit einer Ölpumpe das nötige Vakuum aufrechterhält. Der aus dem Glühfaden austretende

[1]) Zwei vorläufige Mitteilungen über diese Experimente sind in C. R. **193**, 649, 1931; **194**, 72, 1932 erschienen.

[2]) M. Ponte, Ann. de phys. **13**, 395, 1930.

Elektronenstrahl passiert ein 12 cm langes Blendenrohr, das an seinen beiden Enden je eine Lochblende von 0,1 mm Durchmesser trägt. Der dem Glühfaden zugekehrte Teil des Blendenrohres ist durch laufendes Wasser gekühlt, was das Arbeiten mit einer ziemlich hohen Dauerbelastung ermöglicht. Unmittelbar hinter der Austrittsblende befindet sich der Präparatträger, an welchem z. B. eine Goldfolie oder ein beliebiges anderes Präparat befestigt werden kann. Der Präparatträger ist als Ganzes in einem Schliff um eine senkrechte Achse drehbar; ein horizontaler Planschliff und ein vertikaler konischer Schliff, der zum Heben und Senken

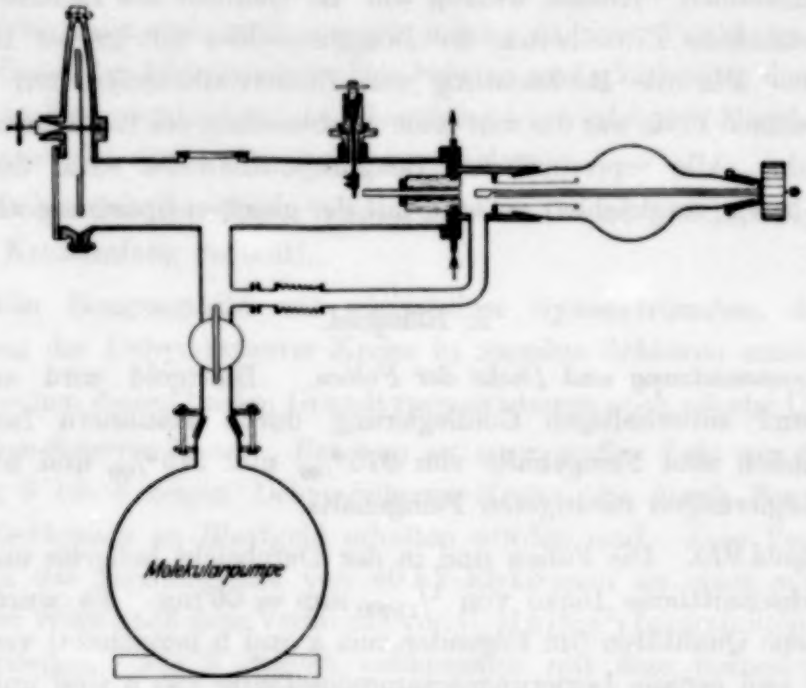


Fig. 1.

einer Gewindestange dient, ermöglichen eine Verschiebung des Präparats im Vakuum in horizontaler und vertikaler Richtung. In etwa 30 cm Abstand vom Präparat befindet sich ein Zinksulfidleuchtschirm, auf welchem man das Beugungsbild durch eine Bleiglasplatte hindurch beobachten kann. Durch Drehen eines Schliffes können an die Stelle des Leuchtschirmes nacheinander drei photographische Platten gebracht werden.

An Stelle der Platten haben wir für die photographischen Aufnahmen ein mäßig empfindliches Chlorbromsilberpapier (Kodak Velox Regular) verwendet. Dies hat folgende Vorteile:

1. Die Belichtungszeiten, die für Platten Bruchteile von Sekunden betragen, sind von der Größenordnung einiger Sekunden bis einiger Minuten,

so daß man die richtige Belichtungsdauer ohne besondere Hilfsmittel erreichen kann.

2. Das Kodak Velox Papier ist sehr unempfindlich gegen die vom Präparat ausgehende Röntgenstreustrahlung.

3. Man kann sowohl während der Aufnahme als auch beim Entwickeln bei hellem gelbem Licht arbeiten.

Von wesentlicher Bedeutung bei unseren Experimenten war die Möglichkeit, das Präparat während des Versuchs in horizontaler und vertikaler Richtung verschieben und um eine zum Elektronenstrahl senkrechte Achse drehen zu können. Ebenso wichtig war die Qualität des Leuchtschirmes, welcher sämtliche Einzelheiten des Beugungsbildes mit großer Helligkeit wiedergab. Für die Beobachtung von Einkristallinterferenzen in einer polykristallinen Folie war die sehr feine Ausblendung des Elektronenstrahles unerläßlich. Alle reproduzierten Beugungsaufnahmen sind, um untereinander besser vergleichbar zu sein, mit der gleichen Spannung von 40 kV gemacht.

I. Blattgold.

Zusammensetzung und Dicke der Folien. Blattgold wird aus einer kupfer- und silberhaltigen Goldlegierung durch Hämmern hergestellt. Handelsüblich sind Feingehalte von $975^0/_{00}$ und $915^0/_{00}$ und noch eine Anzahl Legierungen niedrigeren Feingehalts.

Blattgold 915. Die Folien sind in der Durchsicht hellgrün und haben eine durchschnittliche Dicke von $^1/_{15000}$ mm = 66 mμ. Es wurden zwei verschiedene Qualitäten (im folgenden mit a und b bezeichnet) verwendet. Herkunft und genaue Legierungszusammensetzung von a sind unbekannt, b enthielt nach Angabe des Goldschlägers $915^0/_{00}$ Au, $60^0/_{00}$ Ag, $25^0/_{00}$ Cu. Um gute Beugungsbilder zu erhalten, ist es zweckmäßig, die Dicke der Folien zu vermindern, indem man sie kurze Zeit auf der Oberfläche einer verdünnten KCN-Lösung schwimmen läßt; der Augenblick, wo die gewünschte Dicke erreicht ist, läßt sich leicht im durchfallenden Licht erkennen. Danach wird die Folie auf einer reinen Wasseroberfläche gewaschen, mit einer durchbohrten Metallscheibe, die als Präparatträger dient, herausgefangen und getrocknet.

Blattgold 975. Zusammensetzung: $975^0/_{00}$ Au, $15^0/_{00}$ Ag, $10^0/_{00}$ Cu. Die Folien sind fast undurchsichtig, also wesentlich dicker als die oben genannten. Sie wurden mit KCN-Lösung auf die gewünschte Dicke abgeätzt.

Die mit Blattgold 915a und b und 975 erhaltenen Beugungsbilder stimmen in allen wesentlichen Punkten überein.

Verschiedene Punkte einer Folie geben verschiedene Beugungsbilder. Der fein ausgeblendete Elektronenstrahl homogener Geschwindigkeit (Spannungsschwankung kleiner als 1%) trifft senkrecht auf die Goldfolie auf, die von einer durchbohrten Messingscheibe (Lochdurchmesser 2 bis 5 mm) getragen wird. Man beobachtet das auf dem Leuchtschirm sichtbare Beugungsbild. Die bereits erwähnte Schliffanordnung ermöglicht die Verschiebung der Goldfolie in zwei aufeinander und auf dem Elektronenstrahl senkrechten Richtungen, während der Apparat in Gang ist. Auf diese Weise kann man nacheinander jeden beliebigen Punkt der Goldfolie in den Gang des Elektronenstrahles bringen und gleichzeitig die Veränderungen im Beugungsbild auf dem Leuchtschirm verfolgen. Man beobachtet hierbei zweierlei Arten von Interferenzbildern:

1. Debye-Scherrer-Kreise (Intensität annähernd gleichmäßig auf den ganzen Kreisumfang verteilt).

2. Ein Beugungsbild mit vierzähliger Symmetrieachse, das durch Auflösung der Debye-Scherrer-Kreise in einzelne Sektoren entsteht.

Zwischen diesen beiden Grundtypen existieren noch allerlei Übergänge.

Debye-Scherrer-Kreise. Beugung an einer großen Zahl von Kristallen. Die Fig. 3 bis 5 zeigen Debye-Scherrer-Kreise, die durch Beugung von 40 kV-Elektronen an Blattgold erhalten worden sind. Zum Vergleich ist in Fig. 2 das Beugungsbild von 40 kV-Elektronen an einer auf elektrolytischem Wege nach dem Verfahren von C. Müller[1]) hergestellten Goldfolie wiedergegeben. Fig. 2 stimmt vollkommen mit dem normalen Debye-Scherrer-Diagramm von Gold überein, das durch Beugung an vielen regellos verteilten Einzelkristallen entsteht. Die Blattgoldaufnahmen Fig. 3 bis 5 haben naturgemäß annähernd dieselben Ringdurchmesser wie Fig. 2 (die oben angegebenen Legierungen bestehen aus homogenen Mischkristallen, die dasselbe Raumgitter haben wie reines Gold mit einer um weniger als 1% kleineren Gitterkonstante). Hingegen sind die Intensitätsverhältnisse aufeinanderfolgender Ringe gegenüber Fig. 2 bedeutend verändert. Z. B. ist in Fig. 2 der innerste Ring bei weitem der stärkste, während der entsprechende Ring in Fig. 3 und 4 schwach, in Fig. 5 vollkommen verschwunden ist. Ein Debye-Diagramm mit normalen Intensitätsverhältnissen haben wir mit Blattgold niemals erhalten.

---

[1]) C. Müller, Metallwirtschaft, Heft 16, April 1928.

Faserstruktur. Die Beugungsbilder (Fig. 3 bis 5) führen uns zu folgenden Schlüssen:

1. Es handelt sich um Beugung an einer großen Zahl von Kristallen (gleichmäßig geschwärzte Ringe).

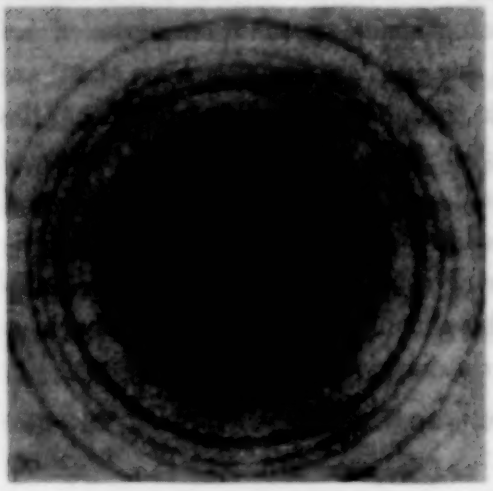


Fig. 2. Elektrolytische Goldfolie (viele regellos verteilte Kristalle).

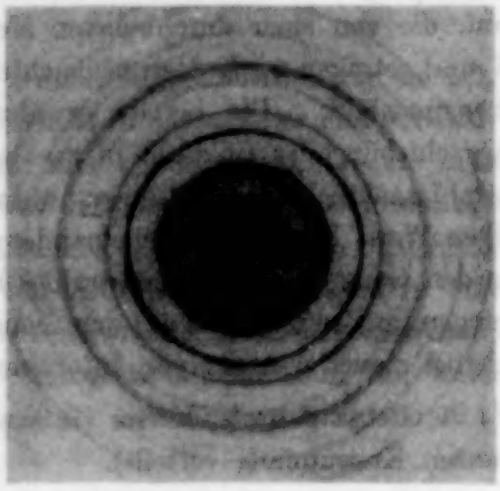


Fig. 3. Blattgold 915 a. Unvollkommene Faserstruktur.

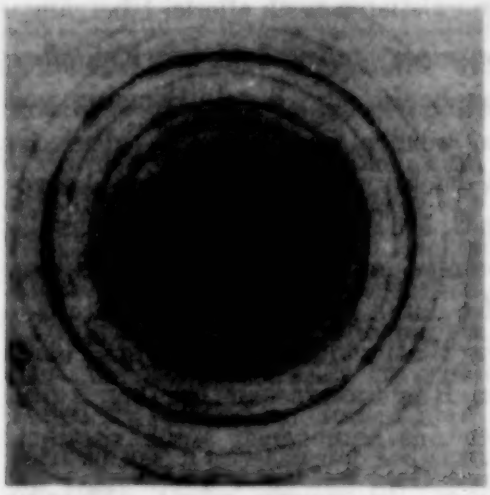


Fig. 4. Blattgold 975. Unvollkommene Faserstruktur.

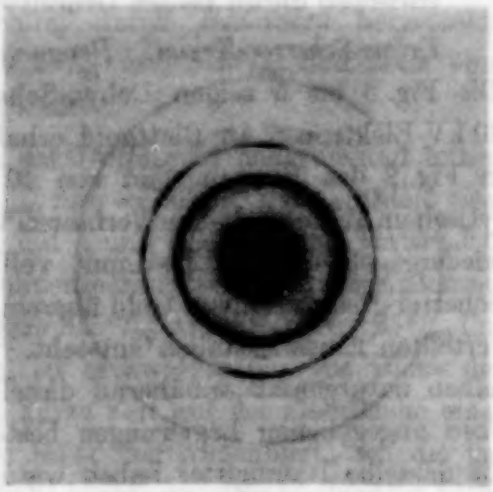


Fig. 5. Blattgold 915 a. 2 Std. bei 510° getempert. Vollkommene Faserstruktur.

2. Die Kristalle sind nicht regellos verteilt, sondern regelmäßig geordnet (vom gewöhnlichen Debye-Scherrer-Diagramm abweichende Intensitätsverhältnisse).

3. Die Kristallordnung ist symmetrisch in bezug auf die Foliennormale als ∞-zählige Symmetrieachse (gleichmäßig geschwärzte Ringe).

Die einzige Möglichkeit einer Kristallordnung, welche die obigen Bedingungen erfüllt, ist die Faserstruktur. *Das Blattgold besitzt also eine ausgesprochene Faserstruktur mit der Faserachse senkrecht zur Folienebene*, d. h. alle Kristalle sind mit derselben kristallographischen Richtung senkrecht zur Folienebene eingestellt, während sie um die Foliennormale regellos gegeneinander verdreht sind. Die tatsächliche Kristallordnung im Blattgold wird natürlich nicht der idealen Faserstruktur entsprechen, sondern man muß mit einer gewissen Streuung um die Ideallage rechnen.

Faserachse parallel [100]. Die kristallographische Richtung, welche parallel zur Faserachse liegt (paratrope Richtung) ergibt sich folgendermaßen. Nach der de Broglieschen Beziehung $\lambda = h/mv$ ist einem Elektronenstrahl von 40 kV die Wellenlänge $\lambda = 0{,}060$ Å zuzuordnen; dieser Wellenlänge entsprechen Braggsche Glanzwinkel ϑ von der Größenordnung weniger Grade (z. B. ist für die (200)-Reflexion an Gold $\vartheta = 0^0\,51'$). Die reflektierenden Netzebenen müssen also dem Primärstrahl fast parallel sein. Da nun in unserem Versuch der Primärstrahl senkrecht zur Folie, also parallel zur Faserachse verläuft, können nur diejenigen Netzebenen reflektieren, welche parallel zur paratropen Richtung sind.

In Fig. 5 sind drei starke Interferenzkreise sichtbar, die von Reflexionen an den Netzebenen (002), (022) und (024) herrühren. Alle drei Flächen sind der Kristallkante [100] parallel. Somit ist die Richtung [100] paratrop. *Im Blattgold sind also alle Kristalle mit der Richtung* [100] *(Würfelkante) parallel zur Foliennormalen (Faserachse) eingestellt.*

Das Beugungsbild Fig. 5 stimmt vollkommen überein mit dem, welches man theoretisch für die eben abgeleitete Faserstruktur erwarten sollte. Die Fig. 3 und 4 stellen Übergangsformen zwischen Fig. 5 und Fig. 2 dar; in diesen Fällen war die Kristallordnung eine unvollständige. Der Grad der Kristallordnung ist abhängig von der Qualität und Zusammensetzung des Blattgoldes, ist aber auch innerhalb derselben Folie ziemlich veränderlich.

Faserstruktur als Folge der mechanischen Bearbeitung. Das Vorhandensein einer Faserstruktur ergibt sich unmittelbar aus dem Beugungsbild. Wir wollen noch ganz kurz auf den Zusammenhang zwischen der beobachteten Kristallordnung und der mechanischen Bearbeitung des Materials eingehen. Es ist bekannt, daß in plastisch deformierten Metallen (z. B. gewalzten Blechen, gezogenen Drähten) die Kristalle weitgehend geordnet sind. Die Symmetrie dieser Kristallordnung ist abhängig von der Symmetrie des bei der mechanischen Bearbeitung wirksamen Spannungstensors[1]).

[1]) K. Weissenberg, Ann. d. Phys. **69**, 409, 1922.

Im Falle gehämmerter Folien hat der Spannungstensor die Symmetrie eines Rotationsellipsoids, dessen Achse senkrecht zur Folie steht; die durch Hämmern erzeugte Kristallordnung muß dieselbe Symmetrie haben. Von allen möglichen Deformationsstrukturen erfüllt diese Bedingung nur die Faserstruktur (Weissenbergsche Anisotropieklasse 7) mit der Faserachse senkrecht zur Folie[1]). Die Kristallordnung, welche man als Folge des Hämmerprozesses erwarten sollte, stimmt also mit der aus dem Beugungsbild gefolgerten Struktur überein.

Biegegleitung. Versuche an großen Einkristallen haben gezeigt, daß der Mechanismus der plastischen Deformation von Metallen in einer Gleitung entlang ausgezeichneter Gleitflächen unter gleichzeitiger Verbiegung der gleitenden Schichten besteht (Biegegleitung)[2]). Während ein durch reine Gleitung deformierter Einkristall dieselben Beugungsbilder geben muß wie ein undeformierter Kristall, erzeugt ein durch Biegegleitung plastisch deformierter Einkristall ähnliche Beugungseffekte wie viele undeformierte Einkristalle, die gegeneinander um geringe Beträge nach allen möglichen Richtungen verdreht sind. Diese Tatsache ist für die Erklärung der weiter unten beschriebenen Einkristallbeugungsbilder von Wichtigkeit.

Beugung an einem plastisch deformierten Einkristall.

Wie bereits eingangs erwähnt, beobachtet man an Blattgold sehr häufig eine andere Art von Beugungsbildern, bei welchen die Debye-Scherrer-Kreise in einzelne Sektoren aufgelöst sind (Fig. 6 und 7). Aus der Symmetrie dieser Figuren geht hervor, daß parallel zum Elektronenstrahl (also auch parallel zur Foliennormale) eine vierzählige Symmetrieachse und vier sich unter 45° schneidende Symmetrieebenen vorhanden sind. Vergleicht man zwei in verschiedenen Punkten der Goldfolie erzeugte derartige Beugungsbilder, so erscheinen sie um beliebige Beträge um die Foliennormale gegeneinander verdreht.

Der Grund für die vierzählige Symmetrie der Fig. 6 und 7 kann nicht in einer regelmäßigen Anordnung der Kristalle innerhalb der Folie liegen, denn

---

[1]) Im Gegensatz hiezu ist bei gewalzten Folien das Spannungsellipsoid dreiachsig; die Walzstruktur ist daher wesentlich verschieden von der Struktur gehämmerter Folien.

[2]) Näheres über plastische Deformation von Einkristallen und Biegegleitung siehe H. Mark, M. Polanyi, E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58, 1922; H. Mark u. M. Polanyi, ebenda **18**, 75, 1923; **22**, 200, 1924; M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. techn. Phys. **5**, 580, 1924; M. Polanyi, ZS. f. Krist. **61**, 49, 1925; Naturwiss. **16**, 285, 1928.

1. ist die verschiedene Orientierung der in verschiedenen Stellen der Folie erzeugten Beugungsbilder mit dieser Annahme nicht vereinbar und

2. haben wir bereits festgestellt, daß die durch das Hämmern in den Folien hervorgerufene Kristallordnung eine Faserstruktur mit der Faserachse senkrecht zur Folienebene ist und die entsprechenden Beugungsbilder aus geschlossenen Kreisen bestehen.

Wir wollen zeigen, daß es sich um die *Beugung an einem einzelnen plastisch deformierten Kristall handelt, dessen* [100]*-Richtung (Würfelkante) senkrecht auf der Folienebene steht.*

Daß tatsächlich infolge des Hämmerns alle Kristalle mit der Würfelkante senkrecht zur Folienebene eingestellt, im übrigen aber um die Folien-

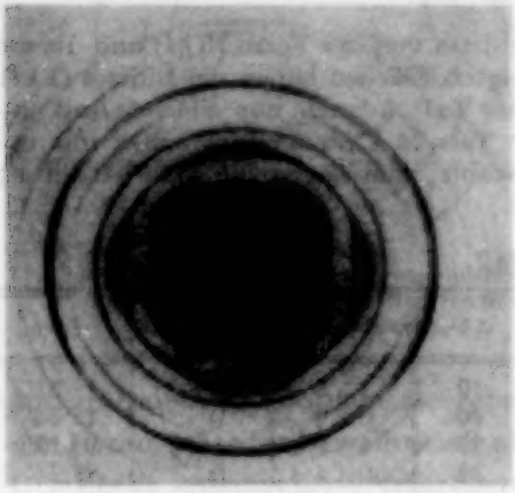


Fig. 6. Blattgold 915a.
Plastisch deformierter Einkristall,
[100] ∥ Elektronenstrahl.

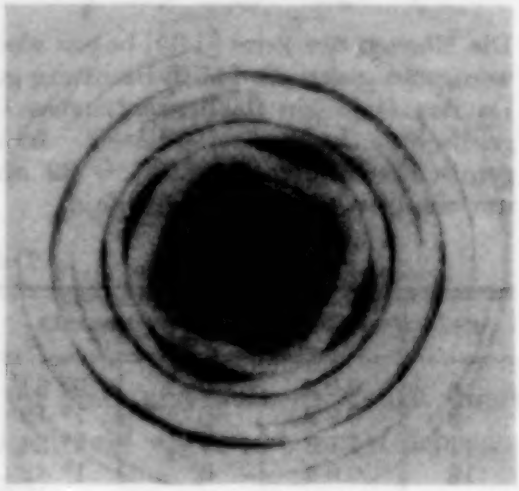


Fig. 7. Blattgold 915b.
Plastisch deformierter Einkristall,
[100] ∥ Elektronenstrahl.

normale regellos verdreht sind, haben wir bereits weiter oben festgestellt. Auch sind die Symmetrieelemente des Beugungsbildes identisch mit denjenigen, die in einem kubisch holoedrischen Kristall parallel zur Würfelkante liegen. Außerdem ist aber für das Zustandekommen des Beugungsbildes noch wesentlich, daß der Kristall plastisch deformiert ist. Denn bei einem nicht deformierten Einkristall kann die Braggsche Reflexionsbedingung für einen parallelen Elektronenstrahl homogener Geschwindigkeit niemals für verschiedene Netzebenen gleichzeitig erfüllt sein. (Auf die Möglichkeit von sogenannten Kreuzgitterinterferenzen werden wir später noch ausführlich zu sprechen kommen). In einem plastisch deformierten Einkristall hingegen ist der Einfallswinkel des Primärstrahles in bezug auf eine be-

stimmte Netzebenenschar innerhalb gewisser Grenzen veränderlich. Da für 40 kV-Elektronen die Braggschen Glanzwinkel ϑ sehr klein sind (vgl. Tabelle 1), werden also in einem plastisch deformierten Kristall, dessen [100]-Richtung im Mittel parallel zum Elektronenstrahl liegt, alle Ebenen der Zone [100] (d. h. alle Ebenen, die im undeformierten Kristall zur Richtung [100] parallel sind) zur Reflexion kommen. Wenn die Verbiegung des Kristalls ziemlich bedeutend ist, können auch noch weitere Netzebenen reflektieren, die im undeformierten Kristall gegen die [100]-Richtung schwach geneigt sind.

Der Neigungswinkel α einer beliebigen Netzebene (hkl) gegen die [100]-Richtung ist gegeben durch

$$\operatorname{tg} \alpha = \sqrt{\frac{h^2}{k^2 + l^2}}$$

Die Ebenen der Zone [100] haben also Indizes von der Form $(0\,kl)$ und die am wenigsten gegen die [100]-Richtung geneigten Flächen haben die Indizes $(1\,kl)$. Da das Gold ein flächenzentriertes Gitter hat, können nur Flächen mit ungemischten Indizes reflektieren. In der Tabelle 1 sind alle Flächen mit ungemischten Indizes bis $\Sigma h^2 = 32$ aufgezählt, die gegen die [100]-Richtung um weniger als 20° geneigt sind.

Tabelle 1.

Σh^2	(hkl)	α	ϑ	Σh^2	(hkl)	α	ϑ
4	0 0 2	0	0° 51′	19	1 3 3	13½°	1° 51′
8	0 2 2	0	1° 12′	20	0 2 4	0	1° 54′
11	1 1 3	17½°	1° 24′	27	1 1 5	11°	2° 12′
16	0 0 4	0	1° 42′	32	0 4 4	0	2° 24′

Das theoretisch zu erwartende Beugungsbild ist nun leicht anzugeben. Man zeichnet das System von Debye-Scherrer-Kreisen, das den in der Tabelle angegebenen Indizes entspricht. Auf jedem dieser Kreise befinden sich entsprechend der Symmetrie des Kristalls vier bzw. acht Beugungsmaxima, die infolge der Deformation des Kristalls nicht Punkte, sondern Kreissektoren sind. Die Durchmesser, auf denen die Beugungsmaxima liegen, ergeben sich aus der gegenseitigen Lage der reflektierenden Netzebenen, die man aus einer stereographischen Projektion des Kristalls sehr bequem ablesen kann.

Das theoretisch zu erwartende Beugungsbild ist in den Fig. 8 und 9 wiedergegeben und zwar

in Fig. 8 unter der Annahme einer Verbiegung des Kristalls von der Größenordnung $\pm 20°$; in diesem Falle kommen alle in Tabelle 1 enthaltenen Flächen zur Reflexion,

in Fig. 9 unter der Annahme einer Verbiegung des Kristalls von nur einigen Grad; es kommen nur mehr die Flächen der Zone [100] [Indizes (0 kl)] zur Reflexion.

Die Fig. 8 stimmt sehr gut mit den experimentellen Beugungsbildern Fig. 6 und 7 überein. Dies bestätigt unsere Auffassung, daß es sich um Beugung an einem plastisch deformierten Einkristall handelt und läßt einen wenigstens qualitativen Schluß auf die Stärke der Verbiegung des Kristalls zu.

Es mag erstaunlich scheinen, daß es so leicht möglich ist, mit einer polykristallinen Goldfolie die Beugung an einem einzelnen Kristall zu beobachten. Hierzu ist zu bemerken, daß der Elektronenstrahl sehr eng

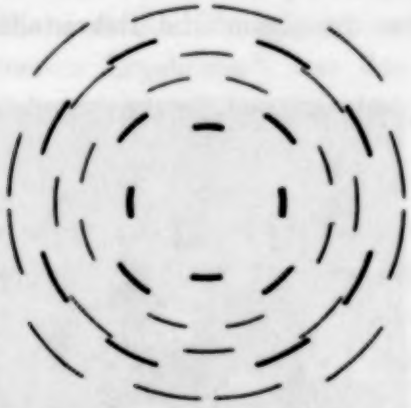


Fig. 8. Schematisches Beugungsbild eines *stark* verbogenen Gold-Einkristalls; [100] ∥ Elektronenstrahl.

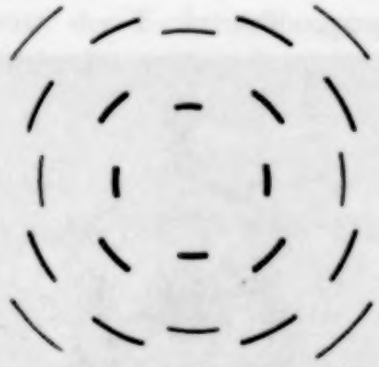


Fig. 9. Schematisches Beugungsbild eines *schwach* verbogenen Gold-Einkristalls; [100] ∥ Elektronenstrahl.

ausgeblendet ist (Durchmesser etwa 0,1 mm) und außerdem, daß durch das Hämmern jeder Einzelkristall plattgedrückt worden ist, wobei sich seine Oberfläche entsprechend vergrößert hat.

Einfluß der Wärmebehandlung.

Zum Verständnis der verschiedenartigen an Blattgold beobachteten Beugungsbilder war es notwendig, auf die Wirkung der mechanischen Bearbeitung (plastische Deformation und regelmäßige Ordnung der Einzelkristalle) näher einzugehen. Bekanntlich ist es möglich, durch eine geeignete Wärmebehandlung diese Folgen der mechanischen Bearbeitung ganz oder teilweise wieder rückgängig zu machen. Es entspricht nicht der Problemstellung dieser Arbeit, den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Struktur der Blattgoldfolien zu untersuchen; wir haben uns aber die Frage gestellt, ob es möglich ist, mit getemperten Goldfolien Beugungsbilder von weniger stark verbogenen Einkristallen zu erhalten.

Vorversuche hatten gezeigt, daß beim Erhitzen der Goldfolien an der Luft oberhalb 350° eine chemische Veränderung (Oxydation?) der Gold-

legierung einsetzt; im Beugungsbild treten neue Interferenzkreise auf, die nicht dem Raumgitter des Goldes angehören. Wir haben daraufhin das Tempern ausschließlich im Vakuum ausgeführt. Die von einer durchlochten Nickelscheibe (Lochdurchmesser 2 mm) getragene Folie befand sich in einem Glasrohr, welches über ein Manometer an eine doppelt wirkende Ölpumpe angeschlossen war und in einem Heizbad aus geschmolzenem $KNO_3 + NaNO_3$ stand. Die Dauer des Temperns betrug in allen Fällen 2 Stunden.

Im Beugungsbild ist ein Einfluß des Temperns von etwa 350° ab bemerkbar. Oberhalb 500° beginnt dann die eigentliche Rekristallisation,

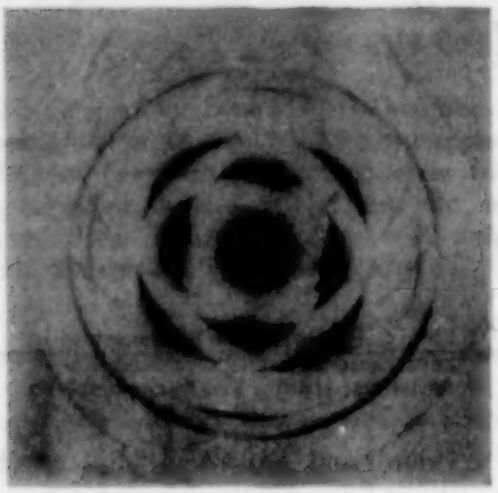


Fig. 10. Blattgold 915a.
2 Std. bei 510° getempert.
Einkristall, [100] ∥ Elektronenstrahl.

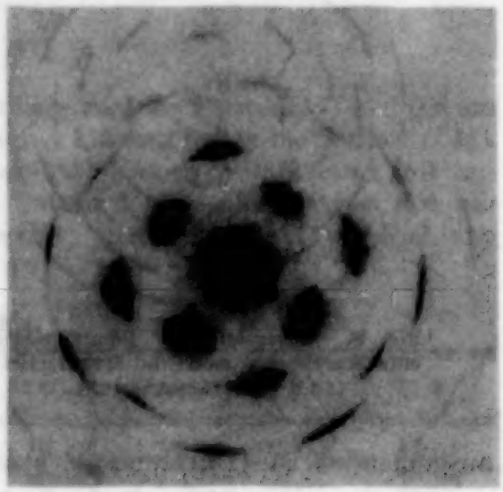


Fig. 11. Blattgold 915b.
2 Std. bei 420° getempert.
Einkristall, [100] ∥ Elektronenstrahl.

Durch das Tempern ist die Verbiegung des Kristallgitters zum großen Teil rückgängig gemacht worden.

d. h. die Neubildung von kleinen regellos verteilten Kristallen auf Kosten der ursprünglich vorhandenen plastisch deformierten und regelmäßig geordneten Kristalle. Dies äußert sich durch das Auftreten eines normalen Pulverdiagramms und das völlige Verschwinden der Einkristallbeugungsbilder.

Im Temperaturintervall von 350° bis gegen 500° unterscheidet sich das Beugungsbild von dem der ungetemperten Folien im wesentlichen dadurch, daß die (1 kl)-Interferenzen je nach der Temperatur schwächer geworden oder vollkommen verschwunden sind. Die Einkristallbeugungsbilder (vgl. Fig. 10 und 11) entsprechen dann der schematischen Zeichnung Fig. 9, während sie bei ungetemperten Folien wie Fig. 8 aussehen. Unter Berufung

auf die Ergebnisse des vorigen Abschnitts kommen wir zu dem *Resultat, daß es möglich ist, durch Tempern bei geeigneter Temperatur die Verbiegung des Kristallgitters teilweise rückgängig zu machen. Dies ermöglicht einerseits sehr viel schönere Einkristallbeugungsbilder zu erhalten, andererseits zeigt es in augenfälliger Weise die Rolle, welche der Verbiegung des Kristalls bei diesen Beugungsbildern zukommt.*

Natürlich ist die Wirkung des Temperns auch bei denjenigen Aufnahmen zu sehen, die aus geschlossenen Kreisen bestehen. Sie äußert sich hier im vollkommenen Verschwinden der (1 kl)-Interferenzkreise (vgl. Fig. 5).

Eine wertvolle Bestätigung und Erweiterung der bisher an Goldfolien gewonnenen Ergebnisse[1]) hat das Studium der Einkristallbeugung an Platinfolien ergeben, dem wir uns jetzt zuwenden wollen.

II. Platin.

Gehämmerte Folien aus reinem Platin wurden in derselben Weise wie die Goldfolien untersucht. Die Platinfolien sind fast undurchsichtig und von ziemlich ungleichmäßiger Dicke. Es gelingt leicht, Stücke zu finden, deren Dicke für das Elektronenbeugungsexperiment ohne weiteres geeignet ist.

Mit unserem eng ausgeblendeten Elektronenstrahl haben wir an Platinfolien niemals vollständige Beugungsringe beobachtet, sondern nur *Einkristallbilder*. Platin hat ebenso wie Gold ein flächenzentriert kubisches Gitter und was wir bei Gold über die Folgen des Hämmerns gesagt haben (plastische Deformation der Kristalle, Ausbildung einer Faserstruktur) gilt ebenso für die Platinfolien. In Fig. 12 ist ein typisches Einkristallbeugungsbild an Platin wiedergegeben. Es entspricht durchaus der Aufnahme Fig. 11 an Gold. Es sind also auch in der Platinfolie die Kristalle mit einer Würfelkante senkrecht zur Folienebene angeordnet.

Zum Unterschied von Gold, welches selbst im getemperten Zustand kreisbogenförmige Interferenzen liefert, geben die Platinfolien ohne vorherige Wärmebehandlung punktförmige Interferenzen. Auch reflektieren, wenn die [100]-Richtung des Kristalls parallel zum Elektronenstrahl liegt, bei Platin ausschließlich die Ebenen der Zone [100]; dasselbe gilt für Gold nur bei getemperten Folien. Hieraus geht hervor, daß in den Platinfolien die Kristalle weit weniger verbogen sind als im Blattgold. Eine geringe Verbiegung der Kristalle (Größenordnung 1 bis 2°) muß aber auch in den Platinfolien angenommen werden, um die Einkristallbeugungsbilder zu erklären.

[1]) Gehämmerte Silberfolien liefern dieselben Beugungsbilder wie Blattgold.

Noch in einem weiteren Punkte unterscheiden sich die Platinfolien vom Blattgold. Wir hatten bei Gold eine einfache Faserstruktur gefunden; alle Kristalle lagen mit der [100]-Richtung (Würfelkante) parallel zur Foliennormale. *Bei Platin besteht eine doppelte Faserstruktur: ungefähr die Hälfte aller Kristalle liegen mit der* [100]-*Richtung (Würfelkante) parallel zur Foliennormale, während die andere Hälfte mit der* [110]-*Richtung (Flächendiagonale) parallel zur Foliennormale liegen.* Im Interferenzbild äußert sich dies so, daß beim Verschieben der Folie senkrecht zum Elektronenstrahl zweierlei Einkristallinterferenzbilder mit ungefähr gleicher Häufigkeit miteinander

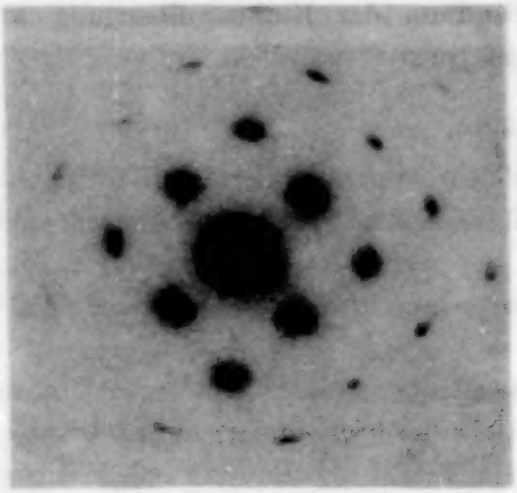


Fig. 12. Platin, Einkristall.
Folie ⊥ Elektronenstrahl.
[100] ∥ Elektronenstrahl.

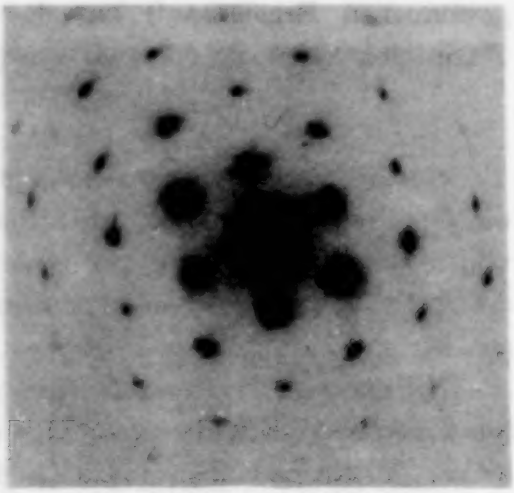


Fig. 13. Platin, Einkristall.
Folie ⊥ Elektronenstrahl.
[110] ∥ Elektronenstrahl.

abwechseln (vgl. Fig. 12: Einkristall mit [100] parallel zum Elektronenstrahl, und Fig. 13: Einkristall mit [110] parallel zum Elektronenstrahl).

Es ist vielleicht zweckmäßig, an dieser Stelle ganz kurz darauf einzugehen, wie man bei gegebener Stellung des Kristalls relativ zum Elektronenstrahl das zu erwartende Interferenzbild konstruieren und umgekehrt aus dem experimentellen Interferenzbild die Orientierung des Kristalls finden kann. Als Ausgangspunkt dient dabei der bereits weiter oben begründete Satz: *Wenn der Elektronenstrahl parallel zur Kristallkante* [*hkl*] *ist, reflektieren alle Netzebenen, die der Zone* [*hkl*] *angehören.* (Wir erinnern daran, daß dieser Satz auf der Kleinheit der Glanzwinkel für schnelle Elektronen und der Verbiegung des Kristalls beruht.)

Eine Möglichkeit zur Konstruktion haben wir bereits weiter oben angewandt; sie bestand darin, daß man die den Ebenen der [hkl]-Zone ent-

sprechenden Debye-Scherrer-Kreise zeichnet und auf diesen die Lage der Interferenzpunkte auf Grund einer stereographischen Projektion des Kristalls einzeichnet.

Eine andere Konstruktionsmethode wird die Anordnung der Interferenzpunkte auf einem Parallelogrammnetz (vgl. Fig. 12 und 13) verständlich machen. Seien $\mathfrak{s}_0$ und $\mathfrak{s}$ Einheitsvektoren, welche die Richtung des einfallenden und abgebeugten Elektronenstrahles angeben, 2ϑ der Beugungswinkel, $\mathfrak{r}$ ein Vektor in der Ebene der photographischen Platte, welcher vom Durchstoßpunkt des Primärstrahles zu einem Interferenzpunkt führt, D der Abstand Kristall—Platte. Dann ist (vgl. Fig. 14):

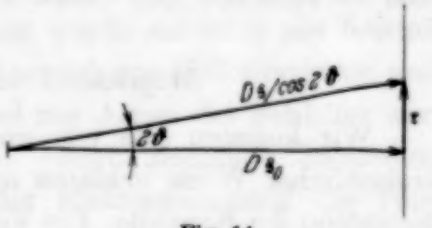


Fig. 14.

$$\mathfrak{r} = \frac{D\,\mathfrak{s}}{\cos 2\vartheta} - D\,\mathfrak{s}_0;$$

wegen der Kleinheit von ϑ können wir statt dessen setzen:

$$\mathfrak{r} = D\,(\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)$$

Die Interferenzbedingung (Lauesche Gleichung) lautet:

$$\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \lambda\mathfrak{h}.$$

λ = Wellenlänge, $\mathfrak{h}$ = Vektor des reziproken Gitters, der auf der reflektierenden Netzebene senkrecht steht[1]). Also:

$$\mathfrak{r} = D\lambda\mathfrak{h}.$$

Da nur solche Ebenen reflektieren, welche der Richtung [hkl] des Kristallgitters parallel sind, stehen die entsprechenden Vektoren $\mathfrak{h}$ senkrecht auf der Richtung [hkl] des Kristallgitters, mit anderen Worten: die Vektoren $\mathfrak{h}$ liegen alle in der Ebene (hkl) des reziproken Gitters. *Das Interferenzbild auf der Platte ist also ein geometrisch ähnliches, im Verhältnis $D\lambda$: 1 vergrößertes Abbild der Netzebene (hkl) des reziproken Gitters.*

Platin hat ein flächenzentriert kubisches Gitter mit der Würfelkante $a = 3{,}91$ Å. Das dazu reziproke Gitter ist kubisch raumzentriert mit der Würfelkante $b = 2/a = 0{,}511$ Å. Die Wellenlänge λ ist für 40 kV-Elektronen gleich 0,060 Å, der Abstand D gleich 29,7 cm $= 29{,}7 \cdot 10^8$ Å. Also:

$$D\lambda b = 0{,}91 \cdot 10^8 \text{ Å} = 9{,}1 \text{ mm}.$$

[1]) Näheres über Definition und Eigenschaften des reziproken Gitters vgl. z. B. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen.

In der (100)-Ebene des im Verhältnis $D\lambda : 1$ vergrößerten reziproken Gitters liegen die Gitterpunkte in den Ecken eines quadratischen Netzes von der Seitenlänge 9,1 mm, während sie in der (110)-Ebene auf die Ecken und Flächenmitten eines rechteckigen Netzes mit den Seitenlängen 9,1 und $9{,}1 \cdot \sqrt{2}$ mm verteilt sind. Die Beugungsbilder Fig. 12 und 13 stimmen mit diesen Resultaten quantitativ überein.

Möglichkeit von Kreuzgitterinterferenzen.

Wir konnten alle von uns beobachteten Einkristallbeugungsbilder in einheitlicher Weise erklären auf Grund der Tatsache der plastischen Deformation der Kristalle. Ein Vergleich der Aufnahmen an nicht getempertem und getempertem Blattgold und an Platinfolien zeigte sehr deutlich den Einfluß der verschieden starken Verbiegung auf das Beugungsbild.

Eine Reihe von Elektronenbeugungsaufnahmen an Einkristallen, welche von S. Kikuchi[1]) an Glimmer und F. Kirchner[2]) an Nitrocellulose erhalten wurden, sind in anderer Weise gedeutet worden, nämlich als Kreuzgitterinterferenzen[3]). Da diese Aufnahmen eine gewisse Ähnlichkeit mit unseren Beugungsbildern an Platin haben, müssen wir die Frage aufwerfen, ob eine Deutung unserer Aufnahmen als Kreuzgitterinterferenzen möglich wäre.

Die Entstehung von Kreuzgitterinterferenzen erklären Bragg und Kirchner[3]) folgendermaßen: Wenn der Kristall die Gestalt eines sehr dünnen Blättchens hat, so werden nur die zwei Interferenzbedingungen, die sich auf die Translationsperioden in der Ebene des Blättchens beziehen, scharfe Intensitätsmaxima geben. Die dritte Interferenzbedingung, die sich auf die Translationsperiode senkrecht zur Blättchenebene bezieht, ergibt wegen der geringen Zahl der in dieser Richtung aufeinanderfolgenden Beugungszentren breite Intensitätsmaxima. Daher entsteht innerhalb eines gewissen Winkelbereiches ein vollständiges Kreuzgitterspektrum, wobei die dritte Interferenzbedingung nur in einer besonderen Intensitätsverteilung zum Ausdruck kommt (wegen näherer Einzelheiten verweisen wir auf die zitierte Arbeit von Bragg und Kirchner).

Die Dicke unserer Folien beträgt etwa 60 mμ, das sind 150 Identitätsperioden. *Die wesentliche Voraussetzung für das Auftreten von Kreuzgitterinterferenzen ist also in diesem Falle nicht erfüllt.* Trotzdem haben wir ver-

[1]) S. Kikuchi, Proc. Imp. Acad. Tokyo **4**, 271, 354, 471, 1928; Jap. Journ. Phys. **5**, 83, 1928.

[2]) F. Kirchner, Ann. d. Phys. **11**, 741, 1931.

[3]) W. L. Bragg u. F. Kirchner, Nature **127**, 738, 1931.

sucht, auf rein experimentellem Wege zwischen Raumgitter- und Kreuzgitterinterferenzen zu entscheiden. Zu diesem Zweck wurden *Einkristallinterferenzbilder bei verschiedenen Neigungswinkeln der Platinfolie gegen den Elektronenstrahl* aufgenommen. Als Neigungswinkel α ist im folgenden der Winkel bezeichnet, um den die Folie aus ihrer Normalstellung (Folie senkrecht zum Elektronenstrahl) herausgedreht worden ist. Durch Parallelverschiebung der Folie in ihrer Normalstellung wurde zunächst ein Kristall gesucht, der mit einer Würfelkante [100] parallel zur Foliennormale und mit einer zweiten Würfelkante [001] parallel zur Achse des Schliffes war, in dem die Folie gedreht werden konnte. Durch geeignete Justierung wurde erreicht, daß der Punkt, in dem der Elektronenstrahl die Folie durchsetzt, genau in der Achse des Schliffes liegt, damit beim Drehen des Schliffes immer derselbe Kristall im Gange des Elektronenstrahles bleibt.

Zunächst wollen wir feststellen, welche Beugungsbilder man auf Grund der beiden zur Diskussion stehenden Auffassungen zu erwarten hat.

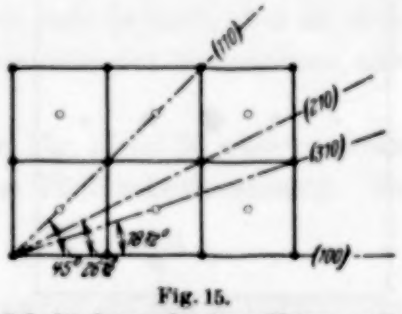


Fig. 15.

Schnitt des reziproken Gitters senkrecht zur Drehachse. Die vollen Punkte (Würfelecken) liegen in der Zeichenebene, die leeren Kreise (Würfelmitten) liegen im Abstand einer halben Würfelkante oberhalb der Zeichenebene. Die strich-punktierten Linien sind die Spuren der jeweils zum Elektronenstrahl senkrechten Netzebenen. Die Folienebene steht senkrecht zur Zeichenebene und fällt mit der (100)-Ebene zusammen.

a) Dreidimensionale Beugung an plastisch deformiertem Kristall. Interessant sind in erster Linie diejenigen Stellungen, bei denen eine rationale Richtung des Kristallgitters parallel zum Elektronenstrahl liegt. Sie sind aus Tabelle 2 zu ersehen.

Ist z. B. die Folie um $18^1/_2{}^0$ aus der Normallage verdreht, so liegt die [310]-Richtung des Kristalls parallel zum Elektronenstrahl. Das zugehörige Beugungsbild ist, wie wir bereits festgestellt haben, ein geometrisch ähnliches Abbild der auf dem Elektronenstrahl senkrecht stehenden (310)-Ebene des reziproken Gitters. Die geometrische Konstruktion des Beugungsbildes ist in Fig. 15 veranschaulicht.

b) Kreuzgitterinterferenzen. In der (100)-Ebene des Kristallgitters, welche der Folienebene parallel ist, bilden die Atome ein zentriertes quadratisches Netz. In Anbetracht der Kleinheit des Beugungswinkels ist das zugehörige Kreuzgitterinterferenzbild für $\alpha = 0$ bekanntlich ebenfalls ein zentriertes quadratisches Netz. Für einen beliebigen Neigungswinkel α geht das Beugungsbild in ein Netz von zentrierten Rechtecken mit dem Seitenverhältnis $1 : 1/\cos\alpha$ über. Die Werte von $1/\cos\alpha$ sind in der Tabelle 2 enthalten.

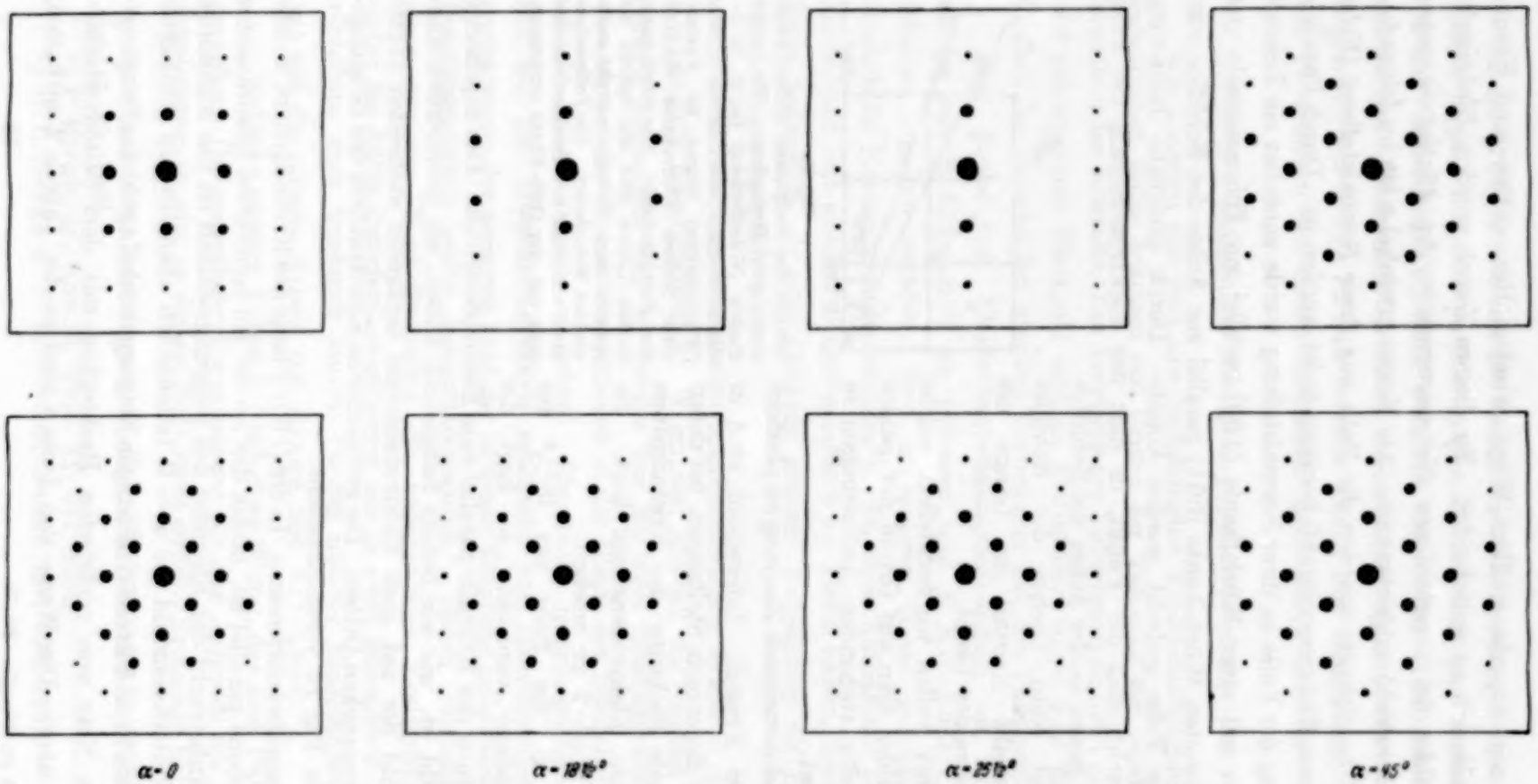


Fig. 16. Schematische Beugungsbilder eines Platin-Einkristalls für verschiedene Neigungswinkel α gegen die Normalstellung. In der Normalstellung ist der Elektronenstrahl parallel zur [100]-Richtung des Kristalls und senkrecht zur Folienebene.

Obere Reihe: Beugung am dreidimensionalen Kristallgitter.

Untere Reihe: Zweidimensionale Beugung an der zur Folienebene parallelen (100)-Ebene des Kristalls.

Tabelle 2.
[100] ∥ *Foliennormale*; [001] ∥ *Drehachse.*

Elektronenstrahl ∥ Kristallkante	tg α	α	$\frac{1}{\cos \alpha}$
[1 0 0]	0	0	1
[3 1 0]	$^1/_3$	$18^1/_2{}^0$	$^1/_3 \sqrt{10} = 1{,}05$
[2 1 0]	$^1/_2$	$26^1/_2{}^0$	$^1/_2 \sqrt{5} = 1{,}12$
[1 1 0]	1	45^0	$\sqrt{2} = 1{,}41$

Für die vier in Tabelle 2 enthaltenen Neigungswinkel sind die theoretischen Beugungsfiguren in Fig. 16 gezeichnet, und zwar in der oberen Reihe für den Fall dreidimensionaler Beugung, in der unteren Reihe für Beugung am Kreuzgitter. Beide Reihen unterscheiden sich dadurch, daß im dreidimensionalen Falle ein Teil der Interferenzpunkte des Kreuzgitters ausgelöscht sind.

Die experimentellen Resultate sind in den Fig. 17 bis 20 wiedergegeben (die Richtung der Drehachse ist durch einen Pfeil gekennzeichnet). Sie

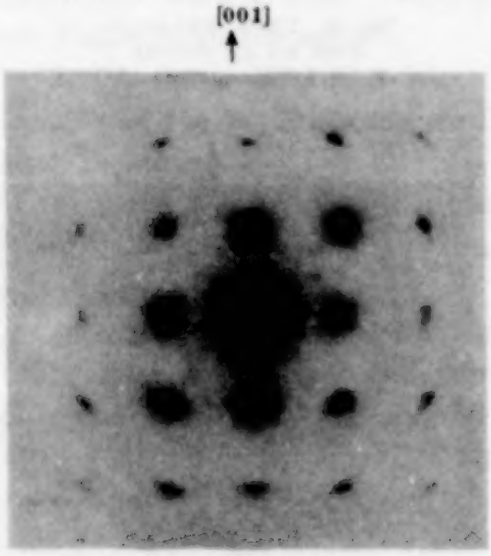


Fig. 17. Platin, Einkristall.
Folie ⊥ Elektronenstrahl.
[100] ∥ Elektronenstrahl.

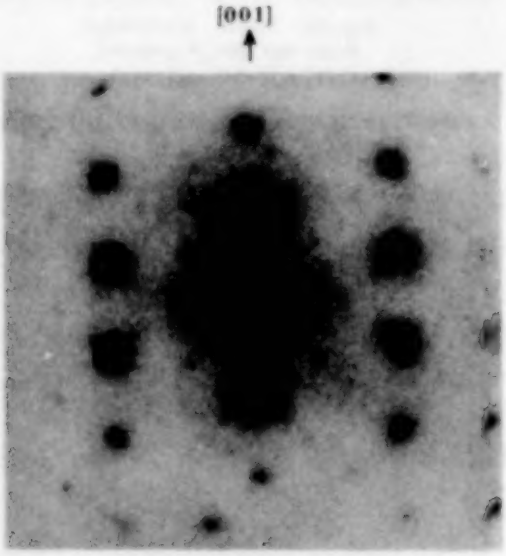


Fig. 18. Platin, Einkristall.
Folie um $18^1/_2{}^0$ gedreht.
[310] ∥ Elektronenstrahl.

stimmen vollständig mit den für Raumgitterinterferenzen zu erwartenden Beugungsbildern überein (vgl. Fig. 16).

Bei einer anderen Versuchsreihe war ebenfalls die [100]-Richtung des Kristalls parallel zur Foliennormale; die Achse, um welche der Kristall gedreht werden konnte, war aber in diesem Falle parallel zu einer Flächen-

diagonale [0$\bar{1}$1]. Wenn die Folie senkrecht zum Elektronenstrahl stand, gab sie das in Fig. 12 reproduzierte Beugungsbild; bei Drehung der Folie erschienen für die Winkel $\alpha = 19^1/_2{}^0$ und $35^1/_4{}^0$ die in Fig. 21 und 22 wieder-

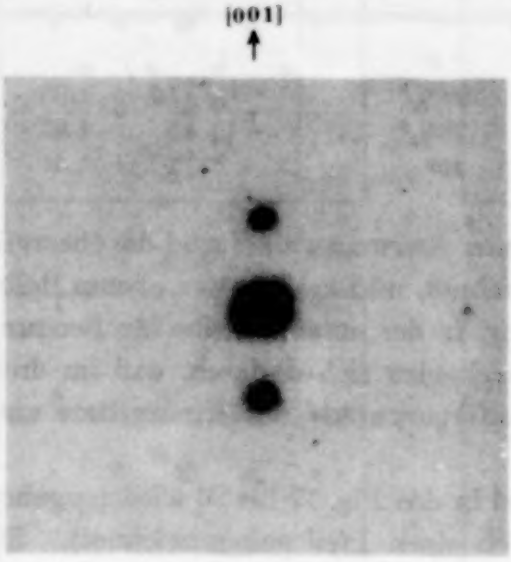


Fig. 19. Platin, Einkristall.
Folie um $26^1/_2{}^0$ gedreht.
[210] ∥ Elektronenstrahl.

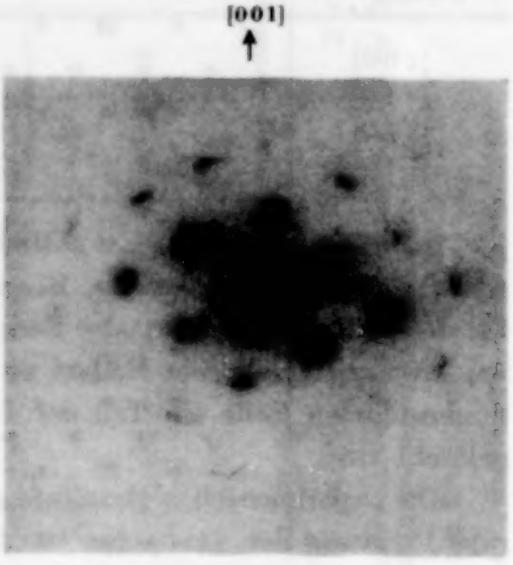


Fig. 20. Platin, Einkristall.
Folie um 45° gedreht.
[110] ∥ Elektronenstrahl.

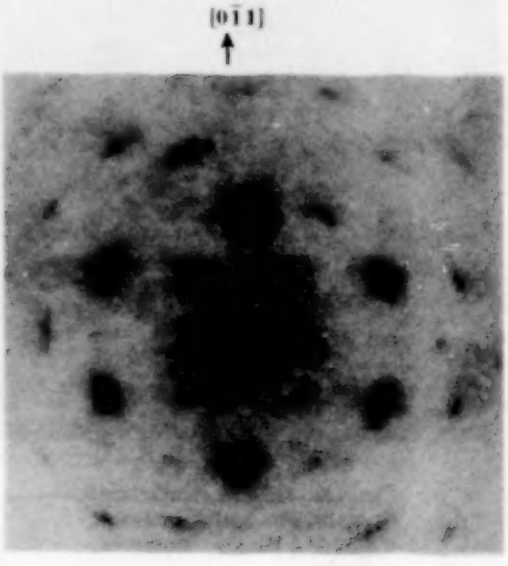


Fig. 21. Platin, Einkristall.
Folie um $19^1/_2{}^0$ gedreht.
[411] ∥ Elektronenstrahl.

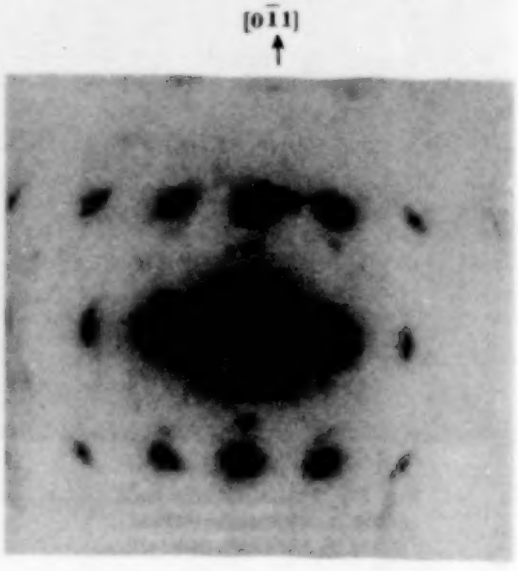


Fig. 22. Platin, Einkristall.
Folie um $35^1/_4{}^0$ gedreht.
[211] ∥ Elektronenstrahl.

gegebenen Beugungsbilder. Eine nach obigem Muster durchgeführte Konstruktion der theoretischen Beugungsbilder entscheidet auch hier in eindeutiger Weise für Raumgitterinterferenzen.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Annahme von Kreuzgitterinterferenzen mit unseren experimentellen Resultaten nicht vereinbar ist[1]*. Hingegen war es möglich, die verschiedenartigen von uns beobachteten Beugungsbilder in einheitlicher Weise als Raumgitterinterferenzen an plastisch deformierten Kristallen zu deuten.*

Elektronenbeugungsaufnahmen an Einkristallen, wie wir sie an Platinfolien erhalten haben, vereinigen in sich die Vorzüge einer Laueaufnahme (festehender Einkristall) und einer Debye-Scherrer-Aufnahme (einheitliche Wellenlänge). Jede Aufnahme gibt unmittelbar eine Netzebene des reziproken Gitters; dieses läßt sich also auf Grund mehrerer bei verschiedener Kristallstellung gemachter Autnahmen direkt konstruieren. Es erscheint durchaus möglich, daß diese Methode auch für die Aufklärung unbekannter Strukturen (z. B. bei natürlichen Faserstoffen) sich als brauchbar erweisen wird.

Zusammenfassung.

1. Bei Elektronenbeugungsversuchen an gehämmerten Gold- und Platinfolien wurden außer Debye-Scherrer-Kreisen auch Beugungsbilder von Einkristallen beobachtet.

2. Die durch Hämmern hervorgerufene plastische Deformation der Kristalle ist für die Erklärung der Einkristallbeugungsbilder von wesentlicher Bedeutung.

3. Durch geeignete Wärmebehandlung kann man die Verbiegung des Kristallgitters teilweise rückgängig machen, was im Beugungsbild deutlich zum Ausdruck kommt.

4. Durch eine Reihe von Aufnahmen bei verschiedener Neigung der Folie gegen den Elektronenstrahl wird gezeigt, daß eine Deutung als Kreuzgitterinterferenzen nicht zulässig ist.

5. Es wird bei Blattgold eine einfache Faserstruktur mit [100] parallel zur Foliennormale, bei der Platinfolie eine doppelte Faserstruktur mit [100] und [110] parallel zur Foliennormale gefunden.

Herrn Maurice de Broglie, in dessen Laboratorium in Paris diese Arbeit ausgeführt wurde, möchten wir unseren wärmsten Dank aussprechen für die wertvolle Förderung und das dauernde Interesse, welches er unseren Versuchen entgegenbrachte.

[1]) Es sei ausdrücklich betont, daß die Unmöglichkeit von Kreuzgitterinterferenzen nur für die von uns untersuchten Gold- und Platinfolien behauptet wird. Ein Gegensatz zu den Resultaten von S. Kikuchi und F. Kirchner an Glimmer und Nitrozellulose besteht somit nicht.

Die Messung von Flammengeschwindigkeiten.

Von **A. Becker** und **K. Vogt** in Heidelberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1932.)

Die Methode des Drehspiegels wird zu einer Präzisionsmethode zur Messung von Flammengeschwindigkeiten ausgebildet, die eine völlig einwandfreie und weit schärfere Beantwortung aller die Flammenströmung betreffenden Fragen ermöglicht, als dies die bisherigen Verfahren zuließen. Es wird dies an mehreren Meßbeispielen gezeigt.

Unter den zahlreichen zur Messung von Flammengeschwindigkeiten vorgeschlagenen Verfahren[1]) zeichnet sich das von Andrade[2]) angegebene durch die Einfachheit der Ausführung und seine für viele Zwecke befriedigende Genauigkeit aus. Glühende Holzkohleteilchen, die sichtbar mit den brennenden Gasen aufsteigen, werden mit dem *Drehspiegel* beobachtet, *dessen Achse der Flammenachse parallel steht.* Die Bahnen der Teilchen erscheinen dabei als schiefe Linien, deren Neigung gegen die Horizontale von der Drehgeschwindigkeit des Spiegels abhängt. Ist a der Abstand des spiegelnden Flächenteils von der Flamme, n die Umdrehungszahl des Spiegels in der Sekunde und α der mit Hilfe einer Winkelteilung feststellbare Neigungswinkel[3]), so wird die mit der Geschwindigkeit der Kohleteilchen praktisch identische Flammengeschwindigkeit

$$v = 4\,\pi\,n \cdot a \cdot \operatorname{tg}\alpha.$$

Die in dieser Weise vorgenommene Beobachtung einer Flamme zeigt im allgemeinen das gleichzeitige Auftreten sehr verschiedener Streifenschiefen an, was auf erhebliche örtliche Verschiedenheit der Flammengeschwindigkeit hinweist. Es ist daher erforderlich, für die Messung mit Hilfe einer Blende jeweils einen kleinen Bereich der Flamme abzugrenzen. Aber auch in diesem Falle bleibt für die unmittelbare okulare Beobachtung eine mehr oder weniger große Uneinheitlichkeit der Streifenschiefe bestehen, da die Bahnen der in den verschiedenen Tiefen des betrachteten Flammenquerschnitts leuchtenden Teilchen gleichzeitig im Gesichtsfeld erscheinen. Andrade sagt: „Es gibt kein Mittel, den vorderen Teil von dem hinteren

[1]) Vgl. die Zusammenfassung bei A. Becker, Handb. d. Experimentalphys. **13** [1], 152, 1929.

[2]) E. N. da C. Andrade, Ann. d. Phys. **37**, 380, 1912.

[3]) In Andrades Veröffentlichung wird derselbe versehentlich als Winkel gegen die Vertikale angegeben.

Teil der Flamme zu unterscheiden: man setzt daher nur die weniger geneigten Bahnen in die Rechnung ein und ordnet sie dem vorderen Teil der Flamme zu." Dieses Verfahren ergibt sich auch von vornherein von selbst dadurch, daß die Helligkeit der Kohleteilchen bei den meisten Flammen im Saum erheblich größer ist als im Flammeninnern, so daß das Auge unwillkürlich die im Saum aufsteigenden Teilchen bevorzugt. Man erhält auf diese Weise aber Geschwindigkeitswerte von Flammenstellen, die weder genügend scharf definiert noch von besonderem Interesse sind (vgl. Fig. 2).

Es gelingt nun leicht, diese Schwierigkeiten der *Streifenbeobachtung* dadurch wesentlich zu verringern, daß man die Beobachtung mit Hilfe eines schwach vergrößernden Mikroskops vornimmt, das unter Benutzung eines in die Flamme eingeführten Platindrahtes jeweils scharf auf den Ort eingestellt werden kann, für welchen die Flammengeschwindigkeit gemessen werden soll. Man ersetzt hierfür passend die Mikrometerskale durch einige parallele Fäden oder Glasstriche, die unter 45° gegen die Flammenachse eingestellt werden. Dann wird die Geschwindigkeit des Drehspiegels so lange meßbar verändert, bis die im Gesichtsfeld erscheinenden Flammenstreifen genau den Fäden parallel laufen. Die gesuchte Teilchengeschwindigkeit ist dann der Lineargeschwindigkeit ihres Spiegelbildes gleich. Die auf diese Weise erreichbare Sicherheit der Messung darf für die meisten Fälle als voll befriedigend bezeichnet werden. Daß die Helligkeit des mikroskopischen Bildes gegenüber der direkten okularen Beobachtung zurücksteht, ist kaum als ein erheblicher Nachteil der Methode anzusehen. Dagegen bleibt noch eine gewisse Unschärfe der Messung bestehen, die dadurch verursacht ist, daß die Notwendigkeit der Streifenbeobachtung eine gewisse Streifenlänge voraussetzt, die eine beliebig enge Begrenzung des betrachteten Flammenorts ausschließt. Die erhaltenen Ergebnisse sind daher stets als Mittelwerte über einen gewissen Flammenbereich aufzufassen, welche die wirklichen Verhältnisse um so weniger scharf wiedergeben werden, je größer dieser Flammenbereich ist und je größer die örtlichen Verschiedenheiten der Gasströmung in ihm sind.

Man kann nun auch diesen letzten Einwand gegen die Exaktheit des Meßverfahrens dadurch beseitigen, daß man die Streifenbeobachtung durch eine *Punktbeobachtung* ersetzt. Es geschieht dies dadurch, daß man *die Drehachse des Spiegels vertikal zur Flammenachse* stellt und den in der Flamme aufsteigenden leuchtenden Teilchen ihr Spiegelbild mit ihrer eigenen Geschwindigkeit nachdreht. Die im Drehspiegel im allgemeinen beobachtbaren vertikalen Lichtstriche schrumpfen in diesem Falle zu feststehenden hellen Lichtpunkten zusammen, deren Auftreten im Mikro-

skop als Kriterium der Geschwindigkeitsgleichheit mit großer Schärfe feststellbar ist.

Die hierfür geeignete Meßanordnung zeigt Fig. 1, aus welcher alles Wesentliche ohne weiteres erkennbar ist. Als Drehspiegel haben wir einen Zehnkant-Spiegel benutzt, der durch einen Elektromotor mit fein variabler Umdrehungszahl getrieben wird. Der Abstand a ist möglichst klein zu wählen, um die Genauigkeit der Tiefeneinstellung des Mikroskops möglichst zu steigern. Die Messung dieses Abstandes muß von dem betrachteten Flammenort bis zu derjenigen Stelle des Spiegels erfolgen, welche diesen Ort ins Gesichtsfeld reflektiert. Da nur sehr geringe Öffnungswinkel des abbildenden Strahlenbündels — Größenordnung 1^0 — erforderlich sind, so ist diese Messung völlig eindeutig und die Annahme einer Kreisbahn des Bildes mit dem Radius a streng zulässig. Bei weit geöffneten Strahlbündeln würde dagegen die Bestimmung von a ein besonderes Verfahren erforderlich machen.

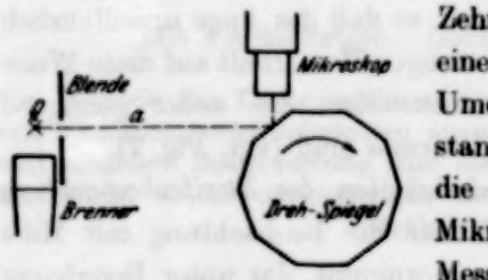


Fig. 1.

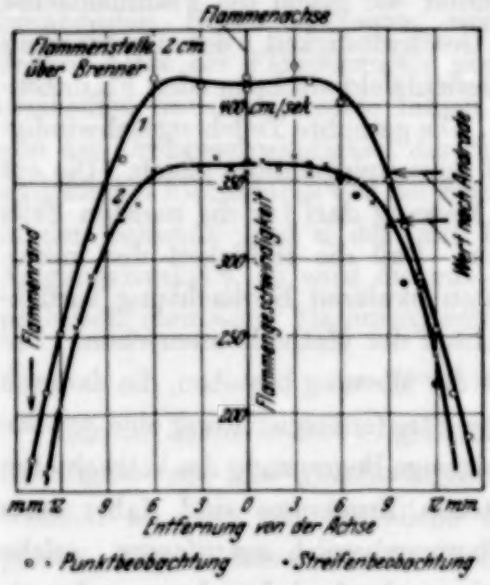


Fig. 2.
Geschwindigkeitsverteilung über den Flammenquerschnitt.
1. ○ 250 l/Std. Leuchtgas + 700 l/Std. Luft.
2. × 144 " " + 700 l/Std. "
+ 112 l/Std. Stickstoff.

Zur Veranschaulichung der Leistungsfähigkeit des neuen Meßverfahrens seien die Ergebnisse einiger Versuche an der Flamme des Rostbrenners mitgeteilt. Um definierte Verhältnisse zu haben, haben wir die dem Brenner zugeführten Gasmengen getrennt durch Rotameter gemessen und die Strömungsgeschwindigkeiten während jeder Messung nach bewährten Verfahren[1]) streng konstant gehalten. Der benutzte Brenner besitzt kreisförmigen Querschnitt mit 2,2 cm Durchmesser, 3,6 cm² Gesamtfläche und 2,0 cm² freier Fläche.

Fig. 2 zeigt die *Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt* in einer Höhe von jeweils 2 cm über dem Brenner für zwei mit verschiedenen

[1]) Vgl. A. Becker, Handb. d. Experimentalphys. **13**, 143, 1929; K. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **12**, 438, 1932.

Gasmengen gespeiste Flammen. Die Durchführung solcher Messungen geschieht in der Weise, daß man das Mikroskop in der betreffenden Höhe auf die Flammenachse einstellt und die Flamme dann auf einem Schlitten mit Mikrometerschraube schrittweise quer zur Visierrichtung um gemessene Beträge verschiebt.

Die Kurven geben im wesentlichen die Resultate der *Punktbeobachtung* wieder. Es zeigt sich, daß die einzelnen Beobachtungswerte sich den ausgleichenden Kurven recht befriedigend anschließen, und daß auch die erwartete Symmetrie der Geschwindigkeitsverteilung deutlich hervortritt. Bemerkenswert ist die Homogenität der Geschwindigkeit der von vornherein reichlich mit Sauerstoff versehenen Flamme 2 über einen beträchtlichen Teil des Querschnittes. Daß demgegenüber die Geschwindigkeit der Flamme 1 nach außen hin etwas ansteigt, erklärt sich entsprechend aus dem relativ zur Leuchtgasmenge geringeren Sauerstoffgehalt dieser Flamme und dem dadurch verursachten Auftreten eines heißeren Außenmantels, einer Erscheinung, die bei der gewöhnlichen Bunsenflamme besonders ausgeprägt hervortritt[1]).

Die Ergebnisse der *Streifenbeobachtung* schließen sich der Punktbeobachtung überall dort sehr befriedigend an, wo keine wesentliche örtliche Veränderlichkeit der Geschwindigkeit vorhanden ist, während im anderen Fall — also insbesondere bei Annäherung an den Flammenrand — merklichere Verschiedenheiten auftreten. Man muß in solchen Fällen, den obigen Betrachtungen entsprechend, der Punktbeobachtung die größere Genauigkeit zuschreiben.

Wir haben in dem Kurvenbild schließlich auch denjenigen Geschwindigkeitswert durch Pfeile angemerkt, der für unsere Flammen nach dem alten Andradeschen Verfahren mit direkter okularer Beobachtung gefunden wird. Die Werte sind in der Tat erheblich niedriger, als sie für das Flammeninnere gelten, da sie, wie oben bereits bemerkt, überwiegend die Verhältnisse in der Nähe des Flammenrandes wiedergeben.

In Tabelle 1 sei für die gleichen Flammen der *Gang der in der Achse vorhandenen Geschwindigkeit mit der Höhe* des Ortes über dem Brenner nach der Punktbeobachtung angegeben. Gleichzeitig verzeichnen wir die nach der Methode der Linienumkehr[2]) für die betreffenden Orte gemessenen Flammentemperaturen.

---

[1]) A. Becker, Ann. d. Phys. (4) **24**, 830, 1907.
[2]) Vgl. A. Becker, Handb. d. Experimentalphys. **13**, 150, 1929.

Tabelle 1. Geschwindigkeitsverteilung über die Flammenhöhe in der Achse.

Höhe des Orts	0,5	1	1,5	2	2,5	3 cm
	Flamme 1					
v . . . . . cm/sec	405,0	406,5	406,5	415,0	424,0	434,1
Temperatur abs. . . .	1843°	1899°	1918°	1926°	1923°	1930°
	Flamme 2					
v . . . . . cm/sec	360,8	360,8	364,4	364,6	383,6	383,8
Temperatur abs. . . .			1783°	1757°	1754°	1746°

Die Geschwindigkeit nimmt in beiden Fällen mit der Höhe zu, während die Flammentemperatur je nach dem relativen Sauerstoffgehalt sowohl zu- als abnehmen kann. Beachtenswert ist die angenäherte Geschwindigkeitskonstanz unterhalb 2 cm Höhe.

In Tabelle 2 soll noch die *Beeinflußbarkeit der Geschwindigkeit und Temperatur* einer Flamme *durch Veränderung der zugeführten Gasmengen* gezeigt werden.

Tabelle 2. Flammengeschwindigkeit und Temperatur bei verschiedener Gasbeschickung. 2 cm Höhe in Flammenachse.

Leuchtgas	Luft	Stickstoff	Temperatur abs.	Geschwindigkeit cm/sec	
Liter/Stunde				Punktbeobachtung	Streifenbeobachtung
115,3	696	112	1519°	301,8	304,9
122,4	696	112	1578	323,9	318,9
136,8	696	112	1684	356,1	354,6
144,0	696	112	1757	364,6	364,0
144,0	700	50,8	1838	377,5	376,3
144,0	700	30,5	1848	382,3	381,4
216	692	112	1856	419,7	423,6
252	698	—	1926	422,3	418,8
259,3	695	—	1914	412,7	

Der parallele Gang von Geschwindigkeit und Temperatur tritt deutlich hervor, während die zugeführte Gasmenge an sich für die Geschwindigkeit weniger ausschlaggebend ist. Die beiden Beobachtungsmethoden liefern wieder gut übereinstimmende Werte. Wir haben damit gezeigt, daß der zuverlässigen Geschwindigkeitsbestimmung bei Flammenuntersuchungen nunmehr keinerlei Schwierigkeiten im Wege stehen.

Heidelberg, Physikalisch-Radiologisches Institut.

Zum Magnetismus freier Elektronen.

Von **L. Posener** in Berlin.

(Eingegangen am 14. März 1932.)

In Fortführung einer von L. Landau[1]) angewandten Methode wird der Magnetismus freier Elektronen unter Berücksichtigung der *Spinenergie* behandelt. Es ergibt sich dabei ein paramagnetisches Moment, das gerade um den von Landau gefundenen Bahndiamagnetismus kleiner ist als der Paulische Spinparamagnetismus.

Man gewinnt das magnetische Moment eines Systems nach Landau aus der *Zustands*funktion

$$\Omega = -kT\sum_{n=0}^{\infty}\log\left(1+e^{\frac{\omega-E_n}{kT}}\right)G$$

durch Differentiation nach der Feldstärke H, und die Teilchenzahl N durch Differentiation nach dem chemischen Potential ω. Hierbei bedeuten die E_n die Energiestufen der Elektronen im Magnetfeld. Unter Vernachlässigung des Spins ergeben sich bei Landau die E_n als Eigenwerte der Schrödingergleichung

$$E_n = \frac{p^2}{2m} + (n+\tfrac{1}{2})\,\mu H,$$

wo $\mu = \dfrac{eh}{mc}$ ist. Nimmt man die Spinenergie

$$E_{sp} = \pm\tfrac{1}{2}\,\mu H$$

hinzu, so erhält man als Gesamtenergie

$$E_l = \frac{p^2}{2m} + l\,\mu H.$$

Jedes l kommt wegen des doppelten Vorzeichens der Spinenergie auf zwei Weisen zustande bis auf $l = 0$, das nur aus $n = 0$ entsteht. Führt man die E_l in die Zustandsfunktion ein, so wird, wie Landaus Gewicht („Dichte") angibt, jeder Summand doppelt gezählt; infolgedessen muß das erste Glied

[1]) L. Landau, ZS. f. Phys. **64**, 629, 1930.

noch einmal abgezogen werden. Die Zustandsfunktion nimmt dann die Form an:

$$\Omega = -kT\sum_{l=0}^{\infty}\int \log\left(1+e^{\frac{\omega - l\mu H}{kT}-\frac{p^2}{2mkT}}\right)\frac{eHV}{2\pi^2h^2}\,dp + kT\int \log\left(1+e^{\frac{\omega}{kT}-\frac{p^2}{2mkT}}\right)\frac{eHV}{4\pi^2h^2}\,dp.$$

Wie Landau definieren wir:

$$f(\omega) = -kT\int \log\left(1+e^{\frac{\omega}{kT}-\frac{p^2}{2mkT}}\right)\frac{mV}{2\pi^2h^3}\,dp,$$

so daß

$$\Omega = \mu H\sum_{l=0}^{\infty} f(\omega - l\mu H) - \tfrac{1}{2}\mu H f(\omega)$$

wird. Die Summation kann mit Hilfe der Eulerschen Formel

$$\sum_{k=0}^{\infty} g(k) = \int_0^{\infty} g(x)\,dx + \tfrac{1}{2}[g(\infty)+g(0)] + \tfrac{1}{12}[g'(\infty)-g'(0)] + \cdots$$

ausgeführt werden.

$$\Omega = \mu H\int_0^{\infty} f(\omega - l\mu H)\,dl + \frac{\mu H}{2}[f(\infty)+f(\omega)] + \frac{\mu H}{12}[f'(\infty)-f'(\omega)] - \frac{\mu H}{2}f(\omega).$$

Durch Transformation der Variablen und wegen

$$f(\infty) = 0, \quad f'(\infty) = 0$$

ergibt sich schließlich

$$\Omega = \int_{-\infty}^{\omega} f(x)\,dx + \frac{\mu H}{2}f(\omega) + \frac{\mu^2H^2}{12}\frac{\partial}{\partial\omega}f(\omega) - \frac{\mu H}{2}f(\omega).$$

Das erste Glied ist der Wert von Ω im feldfreien Zustand Ω_0. Daraus folgt

$$\frac{\partial\Omega_0}{\partial\omega} = f(\omega)$$

(Differentiation nach der oberen Grenze), so daß

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{\mu^2H^2}{12}\frac{\partial^2\Omega_0}{\partial\omega^2}$$

wird. Das magnetische Moment M ist

$$M_{b+sp} = -\frac{\partial \Omega}{\partial H} = -\frac{\mu^2 H}{6}\frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \omega^2}$$

oder

$$M_{b+sp} = \frac{\mu^2 H}{6}\frac{\partial N}{\partial \omega}.$$

Die von Bahn und Spin herrührende Suszeptibilität erweist sich also als paramagnetisch.

Das vom Spin allein stammende magnetische Moment ist die Differenz aus dem von uns erhaltenen Gesamtmoment und dem Landauschen Bahnmoment:

$$M_{sp} = M_{b+sp} - M_b = \frac{1}{4}\mu^2 H \frac{\partial N}{\partial \omega}.$$

Der Zusammenhang von ω und N wird in der Fermistatistik durch folgende Formel[1]) gegeben (deren Anwendung durch die hohe Entartung des Elektronengases gerechtfertigt ist):

$$\omega = kT \log A = \left(\frac{3}{8\pi}\frac{N}{V}\right)^{1/3}\frac{h^2}{2m}.$$

Daraus

$$\frac{\partial N}{\partial \omega} = \frac{8\pi m V}{h^3}\left(\frac{3}{8\pi}\frac{N}{V}\right)^{1/3}.$$

Bedenkt man, daß μ gleich dem Doppelten eines Bohrschen Magnetons μ^* ist, so wird

$$M_{sp} = \frac{8\pi m V}{h^3}\left(\frac{3}{8\pi}\frac{N}{V}\right)^{1/3}\mu^{*2} H.$$

Dies ist genau der von Pauli[2]) auf rein statistischem Wege gewonnene Ausdruck für den Spinparamagnetismus.

Es ergibt sich also für das Elektronengas eine paramagnetische Suszeptibilität, deren Wert $^2/_3$ des reinen Spinparamagnetismus beträgt.

Herrn Prof. v. Laue und Herrn Dr. F. Möglich danke ich an dieser Stelle herzlich für ihr förderndes Interesse an dieser Überlegung.

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 14, 1928, Gleichung (34).
[2]) W. Pauli, ebenda **41**, 81, 1927.

Die Entstehung des Strahles schneller Moleküle an der Kathode eines Lichtbogens.

Von **R. Risch** und **F. Lüdi**,
Physikalisches Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri & Co., Baden (Schweiz).

(Eingegangen am 14. März 1932.)

Erklärung des Zustandekommens der von vielen Forschern nachgewiesenen außerordentlich hohen Geschwindigkeiten, die die von der Kathode eines Vakuumlichtbogens wegfliegenden Moleküle besitzen durch vielfache Ionisierung der Moleküle von der Kathode und einen darauf folgenden Stoß zweiter Art gegen die Kathode.

In der letzten Zeit sind in der physikalischen Literatur einige Arbeiten[1]) veröffentlicht worden, die gezeigt haben, daß bei Lichtbögen, die im Dampf des Kathodenmetalls brennen, also bei sehr tiefen Drucken, ein Strahl außerordentlich schneller Moleküle dem Kathodenfleck entströmt. Tanberg, Berkey und Mason haben diese Erscheinung bei einem Kupferlichtbogen und Kobel bei einem Quecksilberlichtbogen gefunden. Die Geschwindigkeit des Dampfstrahles wurde dabei auf drei verschiedene Arten bestimmt.

1. Durch Messen des auf die Kathode ausgeübten Druckes und des Materialverlustes der Kathode.

2. Durch Messen des auf eine der Kathode gegenüberliegende Scheibe ausgeübten Druckes und der Niederschlagsmenge des Kathodenmetalls auf der Scheibe.

3. Durch Messen der Energiezufuhr zu einer der Kathode gegenüberliegenden Scheibe aus der Temperaturzunahme und der Niederschlagsmenge des Kathodenmetalls auf der Scheibe.

Tanberg benutzte die Methoden 1 und 2, Berkey und Mason die Methoden 2 und 3 und Kobel die Methode 1. Die Ergebnisse der drei Untersuchungen sind in der Tabelle 1 enthalten. Außer den Geschwindigkeiten sind in ihr auch noch die gaskinetischen Temperaturen, die diesen Geschwindigkeiten entsprechen, und die Energien der Atome dividiert durch die Elementarladung, die sogenannten Voltgeschwindigkeiten enthalten.

---

[1]) R. Tanberg, Phys. Rev. **35**, 1080, 1930; E. Kobel, ebenda **36**, 1636, 1930; W. E. Berkey u. R. C. Mason, ebenda **38**, 943, 1931.

K. T. Compton[1]) hat gegen die Messungen von Tanberg nach der Methode 1 den Einwand erhoben, daß diese Methode einen viel zu großen Wert für die Geschwindigkeit der die Kathode verlassenden Atome liefert. Dieser Einwand ist jedoch von einem von uns bereits widerlegt worden[2]), so daß man auf ihn nicht mehr näher einzugehen braucht, um so mehr, als sich Compton nur gegen die Methode 1 und nicht gegen die beiden anderen Methoden wendet. Seitdem ist noch ein Einwand von Wellman erschienen[3]), der wiederum nur die Messungen von Tanberg nach der Methode 1 betrifft. Dieser Einwand gründet sich jedoch auf die sicher falsche Annahme, daß die während des Brennens des Lichtbogens von der Kathode abgegebene Menge absorbierter Gase von ihr vor der Wägung der Kathode nach jedem Versuch wieder aufgenommen wurde, so daß der Verlust der Kathode an absorbierten Gasen durch die Wägung nicht erfaßt wurde. Demnach wäre der gemessene Materialverlust der Kathode zu klein und die berechnete Geschwindigkeit des Dampfes daher zu groß. Außerdem hat Wellman, wie später berichtigt worden ist[4]), eine zu große Gasabgabe bei den Versuchen von Tanberg angenommen. Dieser Einwand kann somit ebenfalls als nicht stichhaltig angesehen werden.

Tabelle 1.

Forscher	Kathode	Methode	Geschwindigkeit cm/sec	Temperatur °C abs.	Energie Volt
Tanberg . .	Cu	1	$0{,}63 \cdot 10^6$—$1{,}68 \cdot 10^6$	$0{,}1 \cdot 10^6$—$0{,}7 \cdot 10^6$	13—90
„	Cu	2	$1{,}66 \cdot 10^6$—$2{,}08 \cdot 10^6$	$0{,}7 \cdot 10^6$—$1{,}1 \cdot 10^6$	90—140
Berkey und Mason . .	Cu	3	$2{,}04 \cdot 10^6$	$1{,}06 \cdot 10^6$	140
Kobel . . .	Hg	1	$1{,}6 \cdot 10^6$—$4{,}3 \cdot 10^6$	$2{,}0 \cdot 10^6$—$15 \cdot 10^6$	260—1950

In der bereits erwähnten Arbeit von Risch sind alle möglichen Korrekturen, die an den Meßergebnissen der Methode 1 anzubringen sind, besprochen worden mit dem Ergebnis, daß alle Korrekturen zusammen besonders bei dem Quecksilberbogen von Kobel nicht groß sind. Man kommt in diesem Falle auf eine Korrektur von — 6% für die Geschwindigkeit bzw. — 12% für die Voltgeschwindigkeit. Die Korrekturen an den Messungen nach der Methode 1 an einem Kupferbogen interessieren weniger, weil hier auch nach zwei anderen Methoden gemessen worden ist. Das

[1]) K. T. Compton, Phys. Rev. **36**, 706, 1930.
[2]) R. Risch, Helv. Phys. Acta **4**, 122, 1931.
[3]) B. Wellman, Phys. Rev. **38**, 1077, 1931.
[4]) R. C. Mason u. W. E. Berkey, ebenda **38**, 1783, 1931.

Vorhandensein der gefundenen sehr hohen Geschwindigkeiten muß somit als Tatsache betrachtet werden.

Es soll nun im folgenden eine Möglichkeit für das Zustandekommen dieser Geschwindigkeiten besprochen werden.

An den in der Tabelle 1 enthaltenen Werten ist auffallend, daß bis auf die untere Grenze in der ersten Zeile alle gefundenen Voltgeschwindigkeiten viel höher sind als die in Lichtbögen von der betreffenden Art vorhandenen Spannungen. Berkey und Mason haben bei ihren Versuchen an einem Kupferlichtbogen im Vakuum eine totale Spannung von 30 Volt gemessen, und der Kathodenfall eines Quecksilberbogens beträgt bekanntlich nur rund 10 Volt. Es ist daher auf den ersten Blick naheliegend zu vermuten, daß der Dampfstrahl seine Geschwindigkeit nicht auf elektrischem Wege durch Beschleunigung von geladenen Atomen in einem elektrischen Feld erhält. sondern daß es sich tatsächlich um eine Temperaturgeschwindigkeit handelt. Da von einer so hohen Temperatur der Kathode selbst keine Rede sein kann, so müßten die Atome als Gas im Kathodengebiet auf die Temperatur gebracht werden. Dieses Gebiet ist jedoch so klein [Fläche des Kathodenflecks bei einem Kupferbogen nach Tanberg und Berkey[1]) = 0,007 mm²/Amp. und bei einem Quecksilberbogen nach Kobel = 0,05 mm²/Amp.], und die in Frage kommenden Geschwindigkeiten so groß, daß die Moleküle bei einer Erwärmung durch einzelne aufeinanderfolgende Stöße das Kathodengebiet verlassen würden, lange bevor sie die gefundene Temperatur erreicht hätten. Die Aufspeicherung der Energie der Moleküle kann daher nicht in Form von kinetischer Energie erfolgen. Es muß sich somit um eine Aufspeicherung in Form von Ionisations- und Anregungsenergie, vielleicht auch Rotationsenergie[2]), handeln. Die Höhe der Energie muß dann allerdings die gemessenen in der Tabelle 1 enthaltenen Werte erreichen. Wie wir weiter unten sehen werden, muß wegen nachfolgenden Verlusten die in den Ionen aufgespeicherte Energie sogar noch bedeutend größer sein. Es muß sich daher um Vielfachionen handeln. Bei der Rekombination dieser Ionen an der Kathode wird dann ihre Energie durch einen Stoß zweiter Art gegen die Kathode in kinetische Energie umgewandelt, wobei der bei der Methode 1 gemessene Druck auf die Kathode ausgeübt wird.

Bis jetzt ist im Kathodengebiet von Bögen trotz der sehr hohen Stromdichte stets nur einfache Ionisation angenommen worden. Es sind jedoch in Glimmentladungen bis 18fach ionisierte Quecksilbermoleküle gefunden

[1]) R. Tanberg u. W. E. Berkey, Phys. Rev. **38**, 296, 1931.
[2]) R. G. Loyarte, Phys. ZS. **30**, 678, 1929.

worden[1]). Als Energie höherer Quecksilberionen sind von Bleakney die folgenden Werte gefunden worden[2]):

Hg^+	Hg^{++}	Hg^{+++}	Hg^{4+}	Hg^{5+}
10,4	30	71	143	225 Volt

Bei Kupfer scheinen leider nur die Energien der beiden ersten Ionisationsgrade bekannt zu sein. Sie betragen 7,7 und 27,9 Volt[3]). Bei der nachfolgenden Betrachtung kommt es jedoch auf den Ionisationsgrad, den die Ionen bei einer bestimmten Energie besitzen, gar nicht viel an.

Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß ein Zustandekommen von vielfacher Ionisation im Kathodengebiet von Lichtbögen durchaus möglich zu sein scheint, und beschrieben werden, wie sich auf Grund dieser Annahme die Vorgänge vor der Kathode voraussichtlich abspielen.

Wir wollen die Untersuchung für den Fall eines Kupferbogens und einer Energie der Atome im Dampfstrahl von 140 Volt durchführen, weil diese Energie nach der Methode 3 direkt ermittelt worden und nicht aus der Geschwindigkeit der Atome errechnet worden ist. Wegen des quadratischen Zusammenhangs zwischen der Energie und der Geschwindigkeit wirken sich Fehler bei der Bestimmung der letzteren in dem berechneten Wert für die Energie sehr stark aus.

Zunächst sei festgestellt, daß bei den oben angegebenen Versuchen vor der Kathode sich praktisch nur Kupferdampf befand, weil der Restgasdruck nur einige 0,01 mm Hg betrug, und der Materialverlust im Kathodenfleck nach Tanberg und Berkey[4]) 0,21 g/sec · cm² beträgt. Faßt man nämlich den letzteren Wert als Verdampfung ins Vakuum auf, so erhält man bei einer Temperatur von 2150° abs. einen Kupferdampfdruck von 10 mm Hg. Da in Wirklichkeit keine Verdampfung ins Vakuum vorliegt, so ist der Kupferdampfdruck vor dem Kathodenfleck größer. Genaueres über diese Rechnung siehe weiter unten.

Tanberg und Berkey[2]) haben im Kathodenfleck eines Kupferbogens eine Stromdichte von 14000 Amp./cm² festgestellt. Daraus ergibt sich eine Stromdichte ausgedrückt in Elementarladungen von $8{,}8 \cdot 10^{22}$ Elementarladungen pro Quadratzentimeter und pro Sekunde. Da, wie wir später sehen werden, wahrscheinlich etwa 14% des Stromes am Kathodenfleck durch Ionen getragen wird, so verlassen $7{,}5 \cdot 10^{22}$ Elektronen pro Quadratzentimeter und pro Sekunde den Kathodenfleck. Da der gaskinetische Quer-

[1]) W. Jacobi, Phys. ZS. **30**, 568, 1929.
[2]) W. Bleakney, Phys. Rev. **35**, 139, 1930.
[3]) H. Kallmann u. B. Rosen, Phys. ZS. **32**, 521, 1931.
[4]) R. Tanberg u. W. E. Berkey, Phys. Rev. **38**, 296, 1931.

schnitt eines Kupferatoms 10^{-15} cm^2 [1]) beträgt, so wird bei einer solchen Elektronenstromdichte ein sich vor dem Kathodenfleck befindliches Kupferatom $7{,}5 \cdot 10^7$ mal pro Sekunde von einem Elektron getroffen. Die mittlere Zeit zwischen zwei Elektronenstößen beträgt somit rund 10^{-8} sec. Eine etwaige Vergrößerung des Atomquerschnitts mit zunehmender Anregung und Ionisation würde diese Zeit noch verkleinern. Diese Rechnung gilt für den Fall, daß die Atome in Ruhe sind, so daß immer die gleichen Atome nicht durch andere verdeckt und daher von von der Kathode ausgehenden Elektronen erreichbar sind. Wegen der Bewegung der Atome und der elastischen Streuung der Elektronen an denselben wird die totale Anzahl erreichbarer Atome und damit auch die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen vergrößert. Die letztere Vergrößerung ist jedoch bei den der Kathode benachbartesten Atomen gering und dürfte auch im Mittel nicht wesentlich sein. Bei der vorliegenden überschlägigen Rechnung soll sie daher nicht berücksichtigt werden. Die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Elektronenstößen ist somit kleiner als die Lebensdauer der meisten angeregten Atome und Ionen, welche bekanntlich 10^{-8} bis 10^{-7} sec beträgt und nach Maxwell mit steigender Ionisation zuzunehmen scheint [2]). Bei zwei Anregungsstufen vierfach geladener Quecksilberionen hat Maxwell eine Lebensdauer von fast 10^{-6} sec festgestellt. Bei metastabilen Zuständen beträgt die Lebensdauer bekanntlich noch viel mehr. Die Ionisation der Kupferatome vor dem Kathodenfleck kann somit in Stufen ohne viel Strahlungsverluste vor sich gehen, weil ein folgender Elektronenstoß erfolgt, bevor die Anregung, die vom vorhergehenden hervorgerufen worden ist, verschwunden ist. Die Rekombination im Gas ist bekanntlich sehr gering. Der Umstand, daß nicht alle Stöße unelastisch sind, so daß nicht bei jedem Stoß vom Elektron an das Atom Energie übertragen wird, ändert an dieser Überlegung nicht viel, weil erstens nach K. T. Compton und Langmuir in den meisten Gasen die meisten Elektronenstöße unelastisch sind [3]), und zweitens weil, wenn die Elektronen nicht schon beim ersten Stoß ihre ganze Energie an das gestoßene Atom abgeben, jedes Elektron mehrmals stößt und daher die Anzahl Stöße pro Sekunde größer ist. Die Annahme einer Stufenionisation hat übrigens eine Stütze darin, daß sogar bei Glühkathodenentladungen in Quecksilberdampf, wo die Stromdichte und damit

---

[1]) Auf diesen Wert kommt man, wenn man die in Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., S. 120 angegebenen Atomquerschnitte anderer Elemente entsprechend den Atomgewichten umrechnet.

[2]) L. R. Maxwell, Phys. Rev. **34**, 199, 1929.

[3]) K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. mod. Phys. **2**, 233, 1930.

auch die Häufigkeit der Elektronenstöße unvergleichlich viel kleiner ist als im Kathodengebiet eines Lichtbogens, die totale Spannung, wie Versuche im Physikalischen Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri & Co. in Baden gezeigt haben, wegen positiver Raumladung unter Umständen nur 4 Volt betragen kann. Es tritt hier Ionisation und Raumladungsbildung auf, trotzdem die Energie eines Elektrons zur Ionisation bei weitem nicht genügt.

Fragen wir uns nun, wieviel Elektronenstöße nötig sind, um die festgestellten hohen Geschwindigkeiten der Kupferatome zu erklären und die Energiebilanz der Kathode zu befriedigen.

Wenn die Atome vor dem Kathodenfleck so häufig von Elektronen getroffen werden, wie oben angegeben ist, und sie daher (im Mittel) vielfach ionisiert sind, so kommen aus dem Gas praktisch keine neutralen Atome zum Kathodenfleck. Da auch die Strahlung aus dem Bogen nach dem Kathodenfleck wegen der geringen Ausdehnung des Kathodengebietes, wie durch eine überschlägige Rechnung gezeigt werden kann, für die Energiebilanz nicht wesentlich ist, so liefern die positiven Ionen die ganze der Kathode zugeführte Energie, und sie müssen daher alle Energieverluste der Kathode decken. Die letzteren setzen sich nun aus den folgenden Teilen zusammen:

1. Abkühlung wegen Elektronenemission. Bei reiner Thermionenemission entspricht die Abkühlung der Austrittsarbeit. Wird ein Teil der Austrittsarbeit von einem elektrischen Feld geleistet, so ist die Abkühlung der Kathode schwächer. Wir wollen den ungünstigsten Fall annehmen und eine Abkühlung entsprechend der ganzen Austrittsarbeit einsetzen. Die letztere ist bei flüssigem Kupfer von Ameiser[1]) zu 7 Volt bestimmt worden. Goetz[2]) hat gefunden, daß die Austrittsarbeit bei flüssigem Kupfer mit der Temperatur zunimmt. Bei der höchsten untersuchten Temperatur (1550° abs.) hat er jedoch ebenfalls 7 Volt erhalten. Wir können daher für die Austrittsarbeit 7 Volt annehmen, um so mehr, als wir ungünstig rechnen wollen und der Vergleich mit den Austrittsarbeiten anderer Metalle ergibt, daß 7 Volt eher zu viel als zu wenig sind.

2. Wärmeableitung im Kathodenmetall. Es ist sehr schwer, diesen Betrag zu schätzen. Einen Anhaltspunkt dafür hat man in der Angabe von Güntherschulze für die Wärmeableitung aus dem Kathodenfleck auf Quecksilber[3]). Nach ihm beträgt diese 2,68 Watt/Amp. = 2,68 Volt. Bei Kupfer wird die Wärmeableitung einerseits dadurch vergrößert, daß

[1]) J. Ameiser, ZS. f. Phys. **69**, 111, 1931.
[2]) A. Goetz, ebenda **43**, 531, 1927.
[3]) A. Güntherschulze, ebenda **11**, 74, 1922.

die Wärmeleitfähigkeit besser und die Temperatur des Kathodenflecks höher ist als bei Quecksilber, und andererseits dadurch verkleinert, daß der Fleck kleiner ist als bei Quecksilber. Wir wollen daher bei Kupfer eine Wärmeableitung aus dem Kathodenfleck von 3 Volt annehmen.

3. Erwärmung, Schmelzen und Verdampfung von Kupfer. Diese drei Beträge zusammen ergeben auf Grund der von Tanberg und Berkey[1]) gemessenen Verdampfung von $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g/Amp. sec nach Rechnung weniger als 0,1 Watt/Amp. und können daher in Anbetracht der Unsicherheit der Beträge nach 1. und 2. vernachlässigt werden.

4. Wärmestrahlung. Auch diese ist, wie die Rechnung ergibt, wegen der Kleinheit des Kathodenflecks vollständig zu vernachlässigen.

Die totalen Energieverluste der Kathode betragen somit rund 10 Volt.

Wir wollen nun untersuchen, wieviel Ionen für die Deckung dieser Verluste zur Verfügung stehen. Wenn die an der Kathode neutralisierten Ionen die hohe Geschwindigkeit von einigen Millionen cm/sec erhalten, so ist es naheliegend, anzunehmen, daß praktisch alle Ionen nach der Neutralisation das Kathodengebiet verlassen, und der ganze Vorgang spielt sich vermutlich folgendermaßen ab. Die aus dem Kathodenfleck verdampfenden Atome werden sehr schnell, bevor sie Zeit haben, in eine größere Entfernung zu gelangen, durch Elektronenstöße ionisiert, von der Kathode angezogen und verlassen dann nach der Neutralisation an der Kathode dieselbe mit der festgestellten hohen Geschwindigkeit. Für die Annahme, daß nicht viele Kupferatome beim Verdampfen das Kathodengebiet verlassen, ohne als Ion zur Kathode zurückzukehren, und daß daher fast alle Kupferatome das Kathodengebiet als schnelle Atome verlassen, hat man darin eine Stütze, daß die von Tanberg[2]) gemessene Kupferniederschlagsmenge auf der der Kathode gegenüberliegenden Scheibe genau dem Materialverlust der Kathode entspricht, wenn der Dampfstrahl, der diesen bedingt, sich nach dem Kosinusgesetz über eine Halbkugel ausbreitet[3]). Da es einerseits sehr wahrscheinlich ist, daß die schnellen Atome die Kathode nach dem Kosinusgesetz über die verschiedenen Richtungen verteilt verlassen, und andererseits die Atome, die die Kathode mit kleinen Geschwindigkeiten verlassen, in größerer Entfernung von dieser nicht nach dem Kosinusgesetz, sondern gleichmäßiger verteilt sein würden, so scheinen fast alle Kupferatome das Kathodengebiet als schnelle Atome zu verlassen. Der ermittelte Materialverlust der Kathode entspricht somit

[1]) R. Tanberg u. W. E. Berkey, Phys. Rev. **38**, 296, 1931.
[2]) R. Tanberg, ebenda **35**, 1080, 1930.
[3]) Näheres darüber siehe R. Risch, Helv. Phys. Acta **4**, 122, 1931.

ungefähr dem Ionenstrom an der Kathode. Nach den Messungen von Tanberg und Berkey beträgt nun der Materialverlust der Kathode $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g/Amp. sec. Das ergibt $1{,}4 \cdot 10^{17}$ Moleküle pro Amp. sec und ein Verhältnis des Stromes zur Anzahl Ionen: 44 Elementarladungen pro Ion. Diese Elementarladungen sind zum Teil Elektronen und zum Teil Ionen. Da, wie wir weiter unten sehen werden, die Ionen voraussichtlich sechsfach geladen sind, so beträgt das Verhältnis der Anzahl Elektronen zu derjenigen der Ionen 38. Das ergibt den oben angegebenen Wert von 14% Ionenstrom am Kathodenfleck. Um die Energieverluste der Ionen an der Kathode zu erhalten, muß daher der Energieverlust der letzteren wegen Elektronenemission mit 38 und derjenige wegen Wärmeableitung mit 44 multipliziert werden. Der Energieverlust der Ionen an der Kathode beträgt somit

$$7 \cdot 38 + 3 \cdot 44 = 400 \text{ Volt.}$$

Wenn die neutralisierten Ionen die Kathode mit einer kinetischen Energie von 140 Volt (Berkey und Mason) verlassen, so besitzen sie vor dem Aufprall auf die Kathode eine Energie von $140 + 400 = 540$ Volt. Einen Teil dieser Energie erhalten sie durch Beschleunigung im Kathodenfall und den Rest durch Elektronenstöße. Der Kathodenfall in einem Kupferbogen im Vakuum ist nun leider nicht bekannt. Bei Atmosphärendruck ist er von Nottingham[1]) zu 20,5 Volt gemessen worden. Im Vakuum kann jedoch der Wert ein anderer sein. Da wir ungünstig rechnen wollen, so wollen wir einen kleineren Wert annehmen. Bei einem Kupferbogen scheint jedoch der Kathodenfall größer zu sein als bei einem Quecksilberbogen, d. h. größer als 10 Volt, da Berkey und Mason bei ihren Versuchen an einem Kupferbogen im Vakuum eine totale Spannung von 30 Volt gemessen haben, trotzdem die Bogenlänge nur wenige Zentimeter betrug. Wir wollen daher einen Kathodenfall von 15 Volt annehmen. Die sechsfach ionisierten Atome erhalten dann im Kathodenfall $6 \cdot 15 = 90$ Volt. Durch Elektronenstöße müssen sie daher $540 - 90 = 450$ Volt erhalten. Schätzt man den Ionisierungsgrad bei dieser Energie, so kommt man auf Grund der oben angegebenen Messungen von Bleakney auf einen Ionisierungsgrad von 6 plus Anregung. Eine siebenfache Ionisation ist jedoch bei 450 Volt wahrscheinlich noch nicht erreicht. Der Ionisationsgrad kann übrigens, wie ohne weiteres klar ist, um einige Punkte anders sein, ohne daß dadurch die vorliegenden Betrachtungen wesentlich geändert würden. Wenn, wie wir oben angenommen haben, die Energie zur Auslösung der Elektronen aus der Kathode ganz der letzteren entnommen

[1]) W. B. Nottingham, Journ. Frankl. Inst. **207**, 299, 1929.

wird, und das Feld dabei nichts beiträgt, so haben die Elektronen nach dem Durchfliegen des Kathodenfalles eine Energie von 15 Volt. Gibt jedes Elektron beim ersten Zusammenstoß mit einem Kupferatom seine ganze Energie ab, so sind 30 Elektronenstöße nötig, um den Atomen 450 Volt zu erteilen, und die ganze sechsfache Ionisation kommt entsprechend der oben ausgerechneten Zeit zwischen zwei Elektronenstößen von 10^{-8} sec in $3 \cdot 10^{-7}$ sec zustande. Da nicht alle Elektronenstöße vollständig unelastisch sind, so ist die nötige Zahl der Stöße größer als 30. Da jedoch, wie schon oben angedeutet worden ist, aus dem gleichen Grunde die Stoßhäufigkeit größer als berechnet ist, so dürfte die totale Ionisierungszeit von $3 \cdot 10^{-7}$ sec der Wirklichkeit wohl doch einigermaßen entsprechen. Wir haben, um möglichst ungünstig zu rechnen, oben angenommen, daß die ganze Elektronenaustrittsarbeit vollständig der Kathode entnommen wird, und daß das elektrische Feld keinen Beitrag liefert. Sollte das nicht der Fall sein, so würde das an der Anzahl nötiger Elektronenstöße und der totalen Ionisierungszeit nicht viel ändern, weil dann einerseits die nötigen Energieverluste der Ionen an der Kathode und damit auch die Energie der Ionen vor dem Aufprall auf dieselbe kleiner sein würden, andererseits aber auch die Energie der Elektronen nach Durchfliegen des Kathodenfalles um die vom Feld bei ihrem Austritt aus der Kathode geleistete Arbeit vermindert sein würde.

Damit die Ionen durch Elektronenstöße die nötige Energie erhalten, müssen sie somit rund $3 \cdot 10^{-7}$ sec vor dem Kathodenfleck verweilen, ohne vorher zum Kathodenfleck zurückzukommen oder wegzudiffundieren. Diese Bewegung der Ionen ist durch die Temperatur und das elektrische Feld bedingt. Mit der Temperaturbewegung verhält es sich nun vermutlich folgendermaßen. Die in das Ionisationsgebiet gelangenden Kupferatome kommen größtenteils von der Kathode, weil die Gasdichte im Bogen gering ist, und besitzen eine ursprüngliche Temperatur, die gleich ist der Kathodentemperatur. Die letztere kann aus der Verdampfung wie folgt geschätzt werden. Entsprechend den obigen Ausführungen entspricht der Materialverlust der Kathode der Verdampfung im Kathodenfleck. Nach Tanberg und Berkey beträgt der Materialverlust 0,21 g/sec cm^2. Das entspricht nach der gaskinetischen Beziehung für die Anzahl Moleküle, die bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur pro Quadratzentimeter und Sekunde durchfliegen, einem Wertepaar von Druck = 20 mm Hg und Temperatur = 2150° abs.[1]). Bei der Annahme der Temperatur des

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., S. 1333.

Kathodenfleckes brauchen wir übrigens in diesem Falle nicht ängstlich zu sein, weil uns nur die Geschwindigkeit der Atome interessiert und diese sich nur mit der Wurzel aus der Temperatur ändert. Bei 2150° abs. haben nun die Kupferatome eine mittlere Geschwindigkeit von $8{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. Die von der Kathode wegfliegenden Elektronen werden im Gas abgebremst, wodurch die Gasmoleküle beschleunigt, d. h. erwärmt werden. Da jedoch die Elektronen eine gerichtete Bewegung haben, so erteilen sie auch den Gasatomen größtenteils eine von der Kathode weggerichtete Geschwindigkeit. 44 Elektronen von 15 Volt Geschwindigkeit, die pro Atom vorhanden sind, erteilen einem solchen, wie die Rechnung ergibt, auf diese Weise eine Geschwindigkeitskomponente von $8{,}7 \cdot 10^{4}$ cm/sec. Daraus ist ersichtlich, daß die Elektronenstöße das Zurückkommen der Atome zur Kathode durch Temperaturbewegung sehr erschweren. Eine Wegdiffusion der Atome in einer anderen Richtung kann jedoch auch nicht in großer Menge stattfinden, weil der Diffusionsweg der Atome während der Ionisationszeit von $3 \cdot 10^{-7}$ sec nur rund $8 \cdot 10^{-3}$ cm beträgt, wenn man entsprechend den soeben gemachten Angaben vor dem Kathodenfleck einen Druck von 20 mm Hg und eine mittlere Geschwindigkeit der Atome von $1{,}2 \cdot 10^{5}$ cm/sec annimmt.

Die Einbeziehung des Einflusses des elektrischen Feldes in die Rechnung ist nun leider wegen der Unkenntnis desselben nicht möglich. Da jedoch das Feld außerhalb des Kathodenfalles voraussichtlich schwach ist und gelegentlich stellenweise sogar von der Kathode weggerichtet angenommen wird[1]), so ist es durchaus denkbar, daß die Ionen tatsächlich $3 \cdot 10^{-7}$ sec oder mehr vor der Kathode verweilen.

Die vorliegende Erklärung für das Zustandekommen des Strahles schneller Moleküle an der Kathode scheint daher, trotzdem sie von den bisherigen Ansichten über die Vorgänge im Kathodengebiet des Lichtbogens stark abweicht, durchaus möglich zu sein. Die Geschwindigkeit der Moleküle ist wahrscheinlich in Übereinstimmung mit der Verschiedenheit der Meßergebnisse nicht immer die gleiche. Sie wird ferner beim Verlassen der Kathode größer als wie gemessen sein, weil die Atome im Gas abgebremst werden, und auch mit der Methode 1 nicht die Geschwindigkeit beim Verlassen der Kathode, sondern diejenige beim Verlassen des Kathodengebietes gemessen wird[2]). Die Abbremsung ist hier nicht berücksichtigt worden, weil es sehr schwer ist, sie zu berechnen, da Versuche von Günther-

[1]) K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1077, 1931.
[2]) Näheres darüber siehe R. Risch, Helv. Phys. Acta **4**, 122, 1931.

schulze[1]) mit Kanalstrahlen gezeigt haben, daß die Reichweite von Ionen unter Umständen viel größer ist als entsprechend den einfachen Annahmen über die Molekularstöße.

Man könnte gegen diese Erklärung den Einwand erheben, daß, wenn eine Vielfachionisation vor der Kathode auftritt, man an dieser Stelle auch die entsprechenden Spektrallinien beobachten sollte. Da jedoch, wie oben erwähnt, die mittlere Zeit zwischen zwei Elektronenstößen kleiner ist als die Verweilzeit der Ionen in einem angeregten Zustand, so ist eine Ausstrahlung von Funkenlinien aus diesem Grunde gar nicht möglich. Außerdem ist im Kathodengebiet immer, auch beim Quecksilberbogen, ein kontinuierliches Spektrum vorhanden, das schwache Funkenlinien verdecken würde.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß, wenn man die Energie der schnellen Kupfermoleküle (140 Volt) auf 1 Amp. Kathodenstrom umrechnet, man 8 Volt erhält. Man sieht daraus, daß ein beträchtlicher Teil der Energieverluste des Kathodengebietes in diesen Molekülen steckt.

Zusammenfassung. In der letzten Zeit sind in der physikalischen Literatur einige Arbeiten erschienen, die gezeigt haben, daß dem Kathodenfleck eines Lichtbogens, der im Dampf des Kathodenmetalls brennt, ein Strahl außerordentlich schneller Moleküle entströmt. Eine Erklärung des Zustandekommens dieser hohen Geschwindigkeiten ist bis jetzt nicht gegeben worden. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß sie durch einen Stoß zweiter Art von vielfach geladenen Ionen gegen die Kathode zustande kommen kann. Nach Rechnung ist die Elektronenstromdichte vor der Kathode so groß, daß die Zeit zwischen zwei Elektronenstößen, die ein vor dem Kathodenfleck befindliches Molekül erfährt, kleiner ist als die Lebensdauer der angeregten Zustände. Eine Vielfachionisation vor dem Kathodenfleck ist daher durchaus möglich. Die Energiebilanz des Kathodengebietes kann mit dieser Auffassung über die Vorgänge im Kathodengebiet in Einklang gebracht werden.

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **72**, 143, 1931.

Zur Theorie der Glimmentladung und des Niedervoltbogens.

Von **H. A. Schwab** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. März 1932.)

I. Eine Theorie zur Erklärung gegenläufiger Potentialgefälle in Gasentladungen wird vorgeschlagen. II. Folgerungen betreffend: a) den abnormen Niedervoltbogen, b) das Wiedervereinigungsleuchten, c) Hochfrequenz-Glimmentladungen, d) den elektrodenlosen Ringstrom.

I. Denkt man sich den Vorgang der Anlagerung eines ursprünglich freien Elektrons an ein positives Ion in zwei Teilprozesse zerlegt, und zwar a) eine in die Verbindungslinie der Ausgangsorte fallende geradlinige Annäherung, und b) eine irgendwie geartete, zusätzliche Bewegung, entsprechend einem von Ausstrahlung begleiteten Herabsinken des Elektrons, so ist klar, daß eine Bewegungskomponente im Sinne von a) (*A*-Komponente) stets vorhanden ist.

Diese (wie jede) geradlinige Annäherung gegensätzlicher Ladungen hat aber die Induktion einer EMK zur Folge, deren Richtung während der Dauer des ganzen Vorganges konstant und durch die Lage der *A*-Komponente bedingt ist. Oder mit anderen Worten: *Das System Elektron—Ion ist während der Dauer des Rekombinationsvorganges einer Spannungsquelle vergleichbar,* deren positiver Pol auf Seiten des Ausgangsortes der negativen Ladung gelegen ist. Eine Arbeit kann von dieser Spannungsquelle insoweit geleistet werden, als ihr Energie durch die Rekombination zur Verfügung steht.

Eine schematische Darstellung der Verhältnisse gibt Fig. 1. Neben der — nur andeutungsweise wiedergegebenen — tatsächlichen Bewegung des Elektrons ist die *A*-Komponente und die Polarität der äquivalenten Spannungsquelle ersichtlich. Dabei bedeute e_1 den Ausgangsort des Elektrons, e_2 den Schnittpunkt der Verbindungslinie von e_1 nach e_3 mit der Bahn des bereits angelagerten Elektrons und e_3 den Ort des positiven Ions, der mit Rücksicht auf das Massenverhältnis als ruhend angenommen werden kann.

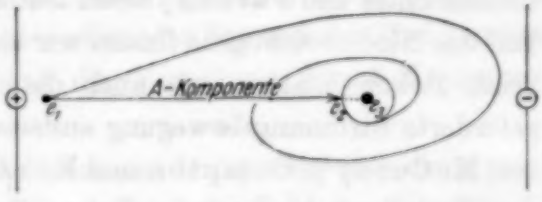


Fig. 1.

Betrachten wir nunmehr ein räumliches Gebiet, in welchem als Folge großer Ionendichte eine merkliche Rekombination stattfindet, so wird

äußerlich von einer EMK nichts bemerkbar sein, solange die Richtung der A-Komponenten nebeneinander verlaufender Einzelvorgänge eine willkürliche ist. Erst eine mehr oder weniger vollkommene Gleichrichtung der letzteren wird das Auftreten einer resultierenden EMK zwischen entsprechend gelegenen Raumpunkten bedingen. Und zwar, findet z. B. die Rekombination vorzugsweise gemäß einer Orientierung der A-Komponenten (vom Elektron zum Ion) von links nach rechts statt, so muß sich innerhalb des Beobachtungsraumes ein von links nach rechts fallender Potentialverlauf einstellen. Die an gegenüberliegenden Randpunkten auftretende maximale Spannungsdifferenz setzt sich dabei additiv aus den Einzelspannungen in Serie liegender, gleichzeitig ablaufender Rekombinationsvorgänge zusammen.

Eine Gleichrichtung bzw. Richtungsbevorzugung in der Verteilung der A-Komponenten stellt sich aber ein, sowie der ungeordneten Wärmebewegung der Einzelteilchen eine relative Strömungsbewegung beider Teilchengruppen gegeneinander überlagert ist, oder — da es sich um geladene Teilchen handelt — falls das betrachtete Gebiet während der Rekombination von einem elektrischen Strom durchflossen wird. (Die diesbezüglichen elementaren Überlegungen mögen hier übergangen werden.) Hingewiesen sei auf die unbedingte *Existenznotwendigkeit* einer Zone geordneter Rekombination zwischen den Grenzgebieten freier, ungeordneter Wiedervereinigung und andererseits fehlender Rekombination, wie sie als Folge einer zu großen Geschwindigkeit der Ladungsträger gegeneinander in der Theorie durchweg angenommen wird, zwangsläufig aber für mittlere Strömungsgeschwindigkeiten eine bevorzugte Unterdrückung derjenigen Rekombinationsvorgänge verlangt, für die die Strömung der Annäherung entgegenwirkt.

Derartige Gebiete sind nun bekannt. Sowohl in einem Teil des negativen Glimmlichtes und Faradayschen Dunkelraumes als auch in einem (größten) Teil des Niedervoltbogens finden wir einerseits hohe Ionendichte mit merklicher Rekombination, wie auch die oben als notwendige Voraussetzung geforderte Strömungsbewegung andererseits. Die von Compton, Turner und McCurdy[1]), Compton und Eckart[2]) und Druyvesteyn[3]) innerhalb der Entladung gemessenen Potentialwerte zeigen den geforderten Feld-

[1]) K. T. Compton, L. A. Turner u. W. H. McCurdy, Phys. Rev. **24**, 597, 1924.

[2]) K. T. Compton u. C. Eckart, Nature **114**, 51, 1924; Phys. Rev. **25**, 139, 1925.

[3]) M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **64**, 781, 1930.

verlauf, d. h. der tatsächlich fließende Strom scheint in den betrachteten Gebieten gegen das Potentialgefälle anzulaufen. Ein Gebiet negativer Feldstärke wurde endlich durch Kawa[1]) auch für einen Teil des Quecksilberlichtbogens wahrscheinlich gemacht.

II a. Bezüglich des abnormen Niedervoltbogens läßt sich in Zusammenfassung folgendes Bild entwerfen: Zwei Hauptabschnitte in der räumlichen Erstreckung der Entladung stehen einander gegenüber. Ein Abschnitt vorwiegender Ionisation liefert dem zweiten Abschnitt vorherrschender Rekombination die dortselbst sich neutralisierenden Ionenmengen, während umgekehrt der zweite Abschnitt dem ersteren wiederum einen Teil der zur Ionenbildung erforderlichen Energie überweist. Das Ganze stellt somit eine Art Kreisprozeß dar. *Das Gebiet vorherrschender Rekombination verhält sich dabei wie eine zusätzliche Spannungsquelle,* die im Sinne der von außen angelegten EMK wirkt und ihre Energie der Rekombination entnimmt, so daß letzten Endes die äußere Spannungsquelle nur für einen Differenzbetrag aufzukommen hat. Als drastisches Beispiel sei der von Holst und Oosterhuis[2]) in Argon beobachtete Niedervoltbogen erwähnt, dessen Brennspannung (3,5 Volt) weit unter der kleinsten Anregungsspannung (11,5 Volt) gelegen ist.

Demgegenüber steht, auf Diffusionsbetrachtungen aufgebaut, die theoretische Erklärung des abnormen Niedervoltbogens, insbesondere des beobachteten, gegenläufigen Potentialgefälles von Compton und Eckart (l. c.).

Unterschiedlich ist gemäß der letztgenannten Theorie die Konzentrationsverteilung der Ionen im Entladungsraum für Richtung und Größe der inneren Hilfsspannung maßgebend, während die Auswirkung der Rekombination statt dessen eine Abhängigkeit von 1. der Ionendichte, 2. der Richtung und 3. der Dichte des Entladungsstromes verlangt. Zunehmende Ionisierung vermehrt die Zahl gleichzeitig ablaufender Rekombinationsprozesse, während mit wachsender Stromdichte (bei konstanter Ionendichte) die Richtwirkung auf die Verteilung der A-Komponenten zunimmt.

Zur weiteren Klärung der Verhältnisse denke man sich einen solchen Bogen plötzlich ausgeschaltet. Alsdann wird die Zahl der Ionen im Entladungsraum, wie auch jedes Konzentrationsgefälle, innerhalb eines kurzen Zeitraumes (Δt) gegen Null konvergieren. Hieraus folgt im Sinne der

[1]) J. Kawa, C. R. Soc. Pol. de phys. **4**, 27, 1929.
[2]) G. Holst u. E. Oosterhuis, Physica **4**, 42, 1924.

Diffusionstheorie für die innere Hilfsspannung ebenfalls eine nur allmähliche Abnahme ihres Absolutwertes bis auf Null. Die Richtung bleibt dabei unverändert. Da die Ionenkonzentrationsverhältnisse zu Beginn einer Entladung durch den Entladungsstrom unter Arbeitsaufwand geschaffen werden müssen, wird eine durch sie bedingte EMK während der Ausschaltperiode stets den verlöschenden Strom zu stützen trachten.

Anders in Verfolg der Rekombination und der Richtwirkung des Entladungsstromes, die ein Verschwinden der inneren Hilfsspannung *gleichzeitig* mit dem Strome verlangen, mangels weiterer Richtwirkung auf die Verteilung der A-Komponenten.

Diesbezüglich von Interesse sind nun die Versuche von Hayner[1]). Bis herab auf 10^{-5} sec nach Abschaltung der Brennspannung ergibt sich der Entladungsraum eines Quecksilberdampf-Niedervoltbogens als frei von jeglicher richtungskonstanten EMK. Ein durch den Entladungsraum geschickter Hilfsstrom wechselt vielmehr stets sein Vorzeichen mit der außen angelegten Spannung. Die Diffusion kann hiernach also mit Wahrscheinlichkeit nur für den Transport von Ionen beiderlei Vorzeichens (in die Rekombinationsgebiete) verantwortlich gemacht werden.

IIb. Besonders naheliegend ist weiterhin der Gedanke, daß die Abgabe elektrischer Energie seitens des (in Rekombination begriffenen) Systems Elektron—Ion auf Kosten der Strahlungsenergie des Wiedervereinigungsleuchtens gehen muß. Die notwendige Folge ist eine Verringerung der zur Ausstrahlung kommenden Energie, die bei ungeordneter Rekombination ihren größten Wert aufweisen, im anderen Grenzfalle hingegen verschwinden müßte.

Beziehen wir uns des weiteren auf den zusammenfassenden Bericht Seeligers[2]), „Die Wiedervereinigung von positiven Ionen mit freien Elektronen", so ergibt sich, daß zu den beiden dort diskutierten, bekannten Möglichkeiten der Beeinflussung des Wiedervereinigungsleuchtens durch elektrische Felder nunmehr noch eine dritte Möglichkeit hinzukommt: die der anderweitigen Verwendung des (während der Rekombination) frei werdenden Energiebetrages. Tatsächlich wird die Heranziehung der dritten Möglichkeit unter Umständen zum Erfordernis.

Da z. B. einer Temperatur von 500° C eine mittlere Trägergeschwindigkeit von 0,1 Volt entspricht, so ergibt sich im Hinblick auf die Versuche von Hayner (l. c.) und Kenty[3]), selbst im ungünstigsten Falle (der Tem-

[1]) L. Hayner, ZS. f. Phys. **35**, 365, 1926.
[2]) R. Seeliger, Phys. ZS. **30**, 329, 1929.
[3]) C. Kenty, Phys. Rev. **32**, 624, 1928.

peraturgleichheit zwischen Ladungsträgern und neutralen Gasmolekülen), $2 \cdot 10^{-4}$ sec nach Abschaltung der Brennspannung für die Ladungsträger immer noch eine Geschwindigkeit *von der gleichen Größenordnung* wie die durch ein elektrisches Feld von etwa 1 Volt/cm hervorgerufene Strömungsgeschwindigkeit, die andererseits — ebenfalls entsprechend den Versuchsergebnissen — in der Lage ist, ein Verschwinden des Wiedervereinigungsleuchtens zu bewirken. *Damit ist aber das Auftreten des letzteren zu der angegebenen Zeit, in Widerspruch geraten mit der auslöschenden Wirkung des nachträglich angelegten Feldes*, und zwar so lange, wie lediglich die Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit als maßgeblicher Parameter angesehen wird. Deutlich tritt hier der Unterschied zwischen ungeordneter und gerichteter Rekombination in Erscheinung.

IIc. Hochfrequenzentladungen. Kirchner[1]) wie auch Rohde[2]) haben gezeigt, daß es möglich ist, eine Glimmentladung mittels Wechselstroms hoher Frequenz bereits durch eine Brennwechselspannung zu unterhalten, deren Scheitelwert unter der kleinsten Anregungsspannung des Füllgases gelegen ist. Kirchner findet hierfür in Neon nur 15 Volt, während Rohde z. B. 8,5 Volt für Argon angibt. Die kleinsten Anregungsspannungen sind aber 16,6 bzw. 11,5 Volt.

Wie Kirchner zuerst bemerkt, erübrigt sich für diese Versuche die Verwendung von Glühelektroden als besonderer Elektronenquelle, da die in dem Wechselfeld hin und her pendelnden Elektronen lange genug im Entladungsraum verweilen, um — bei hinreichender Geschwindigkeit — durch Stoß genügende Anregung und Ionenbildung zu bewirken. Irrtümlich herausgelesen wurde die Vermutung, daß der Vorgang des Hin- und Herpendelns in der Lage sei, den Elektronen eine erhöhte bzw. (trotz zu kleiner Maximalfeldstärke) eine zur Ionisierung (oder Anregung) ausreichende Geschwindigkeit zu erteilen. Hierzu wäre eine elastische Bindung freier Elektronen erforderlich, die unter Umständen bis auf mehrere Zentimeter Weglänge wirksam sein müßte. Auch die elastischen Zusammenstöße, denen die Elektronen unterworfen sind, ändern hieran ebensowenig, wie sie die mittlere Elektronengeschwindigkeit umzukehren vermögen.

Der zur Aufbringung der erforderlichen Elektronengeschwindigkeit benötigte Energiezuschuß dürfte vielmehr auch hier dem Rekombinationsvorgang entnommen werden. Zufolge des Hin- und Herpendelns erreicht die Ionendichte einen beträchtlichen Wert, während der Entladungsstrom

---

[1]) F. Kirchner, Ann. d. Phys. **77**, 287, 1925.
[2]) L. Rohde, Phys. ZS. **32**, 550, 1931.

wiederum die Richtwirkung auf die Verteilung der A-Komponenten und damit die Ausbildung einer Hilfsspannung übernimmt.

Lediglich die Abmessungen der Entladungsstrecke (der Elektrodenabstand usw.) könnten infolge von Resonanzerscheinungen bei der Ausbildung von Raumladungen eine Rolle im Sinne des vorvorigen Absatzes spielen. Die Unwahrscheinlichkeit dieses Einflusses wird indessen erhöht durch Beobachtungen am

II d. elektrodenlosen Ringstrom. Eine Ausbildung von Raumladungen in der obigen Weise findet im ungeschichteten Ringstrom nicht statt. Gerade hier ist aber die Diskrepanz zwischen der auf Grund der induzierten Spannung zu erwartenden und der tatsächlichen Stromstärke am größten. Erinnert sei nur an die hohe Schirmwirkung der Ringströme, wie auch an das Auftreten von Funkenspektren hoher und höchster Ordnung bei verhältnismäßig kleinen induzierten Spannungen.

Wie oben, bewirkt das Pendeln der Elektronen eine ausreichende Stoßzahl, während zur Erklärung der hohen Geschwindigkeiten nunmehr die Annahme einer inneren Hilfsspannung verbleibt. Die Begründung der letzteren — als Folgeerscheinung geordneter Rekombinationsvorgänge — läßt sich hier nicht mehr durch Diffusionsbetrachtungen ersetzen.

Von einer Zone vorherrschender Rekombination kann, im Gegensatz zum Niedervoltbogen, naturgemäß keine Rede mehr sein; vielmehr ist, entsprechend der in ihrer Längserstreckung homogenen Entladung, auch die innere Hilfsspannung gleichmäßig auf die Strombahn verteilt.

München, den 14. März 1932.

Zur Theorie der Bogenentladung.

Von **H. A. Schwab** in München.

(Eingegangen am 31. März 1932.)

Die an Hand der Glimmentladung und des Niedervoltbogens vorstehend entwickelte Theorie, betreffend die Beeinflussung der Entladung durch etwaige Rekombinationsvorgänge, wird auf den Kohlebogen ausgedehnt und zur Deutung bisher theoretisch ungeklärter Versuchsergebnisse angewandt.

1. Die vorstehenden Betrachtungen lassen sich auf die Bogenentladung übertragen. Als unterschiedlich zur Glimmentladung sind die wesentlich größere Stromdichte und stärkere Ionisierung hervorzuheben, welche Umstände — einzeln betrachtet — jeder für sich einen gesteigerten Effekt erwarten lassen; und zwar einerseits infolge erhöhter Richtwirkung auf die Verteilung der A-Komponenten, andererseits durch vermehrte Rekombinationshäufigkeit. Genauer genommen, erweist sich der Einfluß einer stärkeren Ionisierung allerdings als ein doppelter. Neben der Erhöhung der Rekombinationshäufigkeit steht eine Verminderung der Richtwirkung, da ja die relative Strömungsgeschwindigkeit der Ladungsträger gegeneinander, bei gleichbleibender Stromdichte, mit wachsender Ionendichte abnimmt. Gleiche Dichte für positive und negative Ionen vorausgesetzt, ändert sich indessen der erste Einfluß mit dem Quadrat, der zweite hingegen direkt proportional der Ionendichte, und es resultiert eine Zunahme der inneren EMK in der angenommenen Weise. Demgegenüber steht die größere Gasdichte und damit ein höherer innerer Widerstand, der — im Vergleich zum Niedervoltbogen — eine völlige Feldumkehr erschwert.

2. Bekannt sind nun z. B. die Schwierigkeiten, die einer theoretischen Erklärung der erforderlichen Ionenbildung — innerhalb der Säule eines Kohlebogens — entgegenstehen. Die Notwendigkeit der letzteren, wie auch die dafür vorhandenen theoretischen Möglichkeiten sind von Compton[1]) eingehend diskutiert worden.

Naheliegend ist, auch hier die Ursache der Ionenbildung in einer zusätzlichen Beschleunigung der Elektronen zu suchen, wie sie für den Niedervoltbogen, als Folge der sich ausbildenden inneren EMK in Erscheinung tritt, wobei aber nunmehr der Vorgang der Ionenbildung und der Rekombination räumlich ungetrennt in dem gleichen Bogenabschnitt vor sich gehen, und somit eine direkte Messung der inneren Hilfsspannung unterbunden wird. Rein qualitativ lassen sich die bestehenden Schwierigkeiten

[1]) K. T. Compton, Phys. Rev. **21**, 266, 1923.

überwinden, durch Gleichsetzung des (auf Grund geordneter Rekombination der Entladung wieder zugeführten) Energiebetrages mit dem Fehlbetrag, der zur Ionenbildung durch Elektronenstoß zusätzlich aufgebracht werden muß. Das Ganze gleicht wiederum dem oben geschilderten Kreisprozeß.

In dieser Richtung geht bereits Nottingham[1]) einen Schritt weiter, indem er Ionenbildung durch Elektronenstoß und eine ausreichende Elektronentemperatur annimmt. Gestützt wird seine Vermutung durch den experimentellen Nachweis hinreichender Elektronengeschwindigkeit, während die theoretische Behandlung nicht ohne eine neue Hypothese auskommt.

Der Grundgedanke besteht dabei in der Annahme, daß die von einem Elektron längs einer mittleren, freien Weglänge durch die Einwirkung des Feldes aufgenommene Energie, nur zum Teil durch Stoß wiederum abgegeben wird, zum anderen Teil aber dem Elektron verbleibt, und so in Summierung über mehrere Weglängen eine (ungeordnete) Temperaturbewegung von wesentlich höherer, mittlerer Geschwindigkeit zur Folge haben kann als sie durch Beschleunigung längs einer einzigen Weglänge dem Elektron erteilt würde. Diese Schlußfolgerung erweist sich indessen als unhaltbar, wenn man bedenkt, daß bei weiterhin wachsender Energieabgabe durch Stoß, die resultierende Energieaufnahme sämtlicher Elektronen aus dem Felde um so kleiner wird, je größer die mittlere Geschwindigkeit der ungeordneten Bewegung ist, so daß sehr bald ein Grenzwert für die letztere erreicht wird, der nicht mehr durch weitere Energiezufuhr aus dem Felde überschritten werden kann. Verantwortlich ist der Umstand, daß die auf Grund ihrer ungeordneten Bewegung gegen das Feld anlaufenden Ladungsträger keine Beschleunigung im positiven Sinne mehr erfahren.

Die Tatsache der gemessenen, hohen Elektronengeschwindigkeit (von mehreren Volt) verbleibt und kann nunmehr als erste Bestätigung der neu gegebenen Anschauung gelten.

8. Eine weitere Schwierigkeit lag bisher in der theoretischen Begründung der statischen Bogencharakteristik, gleichbedeutend einer Beantwortung der Frage: Aus welchem Grunde nimmt der Widerstand der Säule mit wachsender Stromstärke ab?

Die Ursache findet sich jetzt als eine Folge der doppelten Abhängigkeit der inneren Hilfsspannung von der Stärke der Ionisierung, wie von der Stärke der Richtwirkung auf die Verteilung der A-Komponenten (s. oben). Beide nehmen mit wachsender Stromdichte zu und ergeben eine immer

[1]) W. B. Nottingham, Journ. Frankl. Inst. **206**, 43, 1928.

mehr hervortretende, gerichtete Rekombination, damit eine starke Erhöhung der inneren Hilfsspannung, und also eine „scheinbare" Abnahme des Säulenwiderstandes. Vorausgesetzt ist lediglich eine mit der Stromstärke zunehmende Stromdichte, entgegen der Annahme eines über den ganzen Querschnitt konstanten und von der Stromstärke unabhängigen Wertes, die nur als erste Annäherung gelten kann. Zur Begründung sei auf Messungen von Banderet[1]) verwiesen. Ferner verlangen auch die Diffusionsgesetze in Anwendung auf die radiale Verteilung der Ladungsträger eine stets maximale und mit der Gesamtzahl der Ionen zunehmende Dichte in der Bogenachse.

Wie bereits bemerkt, handelt es sich bei der Abnahme des Säulenwiderstandes nur um eine „scheinbare" Widerstandsänderung, hervorgerufen durch die Änderung der inneren Hilfsspannung. Bezeichnen wir des weiteren die innere Hilfsspannung der Säule pro Längeneinheit mit E_s, den entsprechenden scheinbaren Widerstand mit R_s, und die Säulenlänge mit l, so gilt:

$$I R_s l = E_s l + I R_s' l,$$

worin R_s' den wahren Ohmschen Widerstand der Säule ebenfalls auf die Längeneinheit bezogen und I die Stromstärke darstellt. An den Klemmen gemessen, wird E_s als Hilfsspannung naturgemäß negativ, und *die Abnahme der Brennspannung mit wachsender Stromstärke ist in Zusammenfassung des Gesagten auf die dargelegte Abhängigkeit* $E_s = F(I)$ *zurückzuführen.*

4. Bezüglich der dynamischen Charakteristik folgt aus der Abhängigkeit der inneren Hilfsspannung von der Richtung des Entladungsstromes, daß ein Widerspruch mit der Erfahrung, wonach Strom und Brennspannung eines Wechselstrombogens stets zu gleicher Zeit den Nullwert passieren, durch die Einführung von E_s nicht entstanden ist. Zur Erfassung des trotzdem unter 1 gelegenen Leistungsfaktors steht aber nun eine weitere Möglichkeit in der Berücksichtigung der Ionendichte zur Verfügung, die ihrerseits in der Frequenz des Entladungsstromes Schwankungen unterworfen ist. Wesentlich ist dabei, daß die Änderung der Ionendichte mit dem Entladungsstrom nicht in Phase verläuft, sondern — trägen Verlaufes — nacheilt; und zwar um so mehr, je höher die Frequenz ist. Auch E_s als Funktion der Ionendichte wird hiervon betroffen, und eine Deformierung der Spannungs-Zeit-Kurve ist die notwendige Folge. Näherungsweise dürften sich die bisherige Begründung dieser Deformierung (Temperaturschwankungen, verbunden mit einer Entionisierung während der Löschpause) und der neu hinzukommende Einfluß in die Gestaltung der Spannungs-

[1]) E. Banderet, Dissertation Basel 1912.

Zeit-Kurve bis zum Zündgipfel bzw. die Einsattelung zwischen Zünd- und Löschgipfel teilen.

Interessant ist weiterhin das Zusammentreffen zweier Resultate aus den Messungen Duddells[1]) am Gleichstromkohlebogen mit überlagertem Wechselstrom. Und zwar findet sich neben einer Zunahme des scheinbaren Widerstandes mit der Frequenz eine gleichzeitige Zunahme des Leistungsfaktors. Jede Erhöhung des ersteren als Folge einer Deformierung der Strom-Zeit- bzw. Spannungs-Zeit-Kurve, oder auch zufolge einer Phasenverschiebung, wie sie in diesem Falle tatsächlich beobachtet wird, würde aber auf der bisherigen Grundlage ein gleichzeitiges Sinken des Leistungsfaktors bedingen. Die nunmehrige Begründung ergibt sich wie folgt:

Maßgebend für die Größe der Phasenverschiebung ist diejenige Komponente (E_j) der inneren Hilfsspannung (E_S), welche dem Produkt „*Änderung der Rekombinationshäufigkeit (Ionendichte) durch den Wechselstrom mal Richtwirkung des Gleichstromes*" entspricht, und die demzufolge in Phase mit der Ionendichte auftritt, während die zweite Komponente (E_i) von E_S, gemäß der „*durch den Gleichstrom bedingten Ionendichte mal Richtwirkung des Wechselstromes*" in Phase mit dem Strom verläuft. Zu beachten ist indessen, daß jede innere Hilfsspannung, also z. B. auch ein in Phase mit dem Strom liegender Wert, zufolge der örtlichen Lage, an den Klemmen des Bogens gemessen, 180° phasenverschoben erscheint. Der Vollständigkeit halber seien die dritte und vierte Komponente ebenfalls erwähnt, wenngleich sie als Konstante bzw. als vernachlässigbar klein hier ausscheiden. Es sind dies die Produkte „Ionendichte mal Richtwirkung", einerseits unter Benutzung der durch den Gleichstrom bedingten Werte für beide Faktoren, beider Wechselstromwerte andererseits.

Die vorgenommene Zergliederung der inneren Hilfsspannung läßt nun erkennen, daß die aus der äußeren EMK (E_a) und der inneren Hilfsspannung (E_S) resultierende Klemmenwechselspannung (E_k) für sehr kleine Frequenzen, zufolge der verschwindenen Phasendifferenz zwischen Strom und Ionendichte, annähernd gleich der algebraischen Summe ihrer Bestandteile ($E_{a_0} + E_{i_0} + E_{j_0}$) wird, also etwa 180° phasenverschoben zum Strome auftritt.

Für mittlere Frequenzen werden die Verhältnisse durch die nunmehr merkliche, bereits früher besprochene Phasenverschiebung zwischen Stromstärke und Ionendichte bestimmt. Die gleichzeitige Drehung des resultierenden Hilfsspannungsvektors aus der ursprünglichen Lage verlangt jetzt eine vektorielle Addition des ersteren zur äußeren EMK und ergibt

[1]) W. Duddell, Phil. Trans. (A) **203**, 305, 1904.

eine mit wachsender Frequenz abnehmende Phasenverschiebung zwischen Strom und Klemmenspannung. Gleichbedeutend ist eine *Zunahme des Leistungsfaktors*. Da außerdem die Ionendichte mit zunehmender Frequenz einem konstanten Mittelwert zustrebt, ihre periodische Änderung also ebenfalls abnimmt, wird die an erster Stelle genannte Komponente von E_s auch numerisch kleiner, was seinerseits gleichbedeutend mit einer *Zunahme des Scheinwiderstandes* ist. Damit sind aber die experimentellen Ergebnisse qualitativ abgeleitet worden.

Für unendlich hohe Frequenz folgt $E_j = 0$, $E_{k\infty} = E_{a\infty} + E_{i\infty}$. Die Phasenverschiebung ist Null und der scheinbare Widerstand hat seinen Maximalwert erreicht.

Selbstverständlich ist für alle voraufgehenden Betrachtungen die völlige Konstanz der zusätzlichen Gleichstrombelastung. Wachsender Gleichstrom bewirkt durch Vergrößerung von E_s die bekannt starke Abnahme des Wechselstromwiderstandes. Insbesondere ergibt sich in Übereinstimmung mit der Beobachtung ($R = aI^{-1} + bI^{-2}$) der scheinbare Wechselstromwiderstand (R) als in doppelter Weise von der Gleichstromstärke (I) abhängig; wiederum entsprechend dem Verhalten der Summanden E_i und E_j von E_s. Während nur einer der Faktoren von E_i sich als abhängig von I erweist, ist in bezug auf $E_j = f(I)$ zu beachten, daß neben der „Richtwirkung durch den Gleichstrom" auch die „Änderung der Rekombinationshäufigkeit durch den Wechselstrom" in gleicher Weise von jeder Änderung der Gleichstrombelastung (bzw. Gleichstrom-Vorionisierung) betroffen wird.

5. Ausgehend vom Glimmbogen bedingt zunehmender Entladungsstrom gleichfalls eine Änderung der inneren Hilfsspannung und damit eine weitere Zunahme des Entladungsstromes. Hand in Hand mit der letzteren geht eine sekundäre, innere Hilfsspannung usw. Die Stabilität des Bogens ist dabei solange gewährleistet, als zufolge des Gesamtwiderstandes (Vorschalt- plus Bogenwiderstand) die sekundäre Zunahme von E_s die primäre unterschreitet. *Nach Überschreitung der damit gegebenen Grenze wächst die innere Hilfsspannung bzw. fällt der Säulenwiderstand sprungweise* bis zu einem Wert, der nunmehr in erster Linie durch das Gleichgewicht zwischen Ionisierung und Rekombination reguliert wird, welches dem weiteren Anwachsen der Ionendichte eine obere Grenze setzt.

Hieraus folgt zwanglos die gleichzeitige Kontraktion der Säule. Entsprechend einem Maximalwert der Stromdichte in der Achse des Glimmbogens geht auch dortselbst zuerst die Stabilität verloren. Die damit einsetzende ungleiche Verteilung des Scheinwiderstandes über den bisherigen Querschnitt fordert aber eine neue Stromdichteverteilung im Sinne

der Beobachtung. Auch in Ergänzung zu dem unter 3. Gesagten, bezüglich der Stromdichteverteilung im normalen Bogen, ergibt sich jetzt eine weitere Begründung der dortigen Voraussetzung. Und zwar macht die Abhängigkeit der Ionendichte von der Rekombinationshäufigkeit innerhalb des Bogens, nicht aber innerhalb der angrenzenden Querschnittszonen, und das damit für beide Abschnitte verschiedenartige Verhalten von E_g, den mit der Stärke des Entladungsstromes zunehmenden Bogenquerschnitt und eine annähernd, nicht absolut konstante Stromdichte verständlich.

6. Zum Schluß drängt sich die Frage auf: Gibt es weitere Gebiete, in denen die Verhältnisse ähnlich liegen; in denen also durch geordnete Rekombination eine innere EMK hervorgerufen wird?

Unter Beschränkung auf die Bogenentladung mögen deshalb noch zwei elektromotorische Kräfte besprochen werden, soweit sich ihre Begründung in der vorgehend geschilderten Weise geben läßt.

Eine Zone vorherrschender Rekombination, identisch mit der lebhaften Neutralisation sämtlicher gegen die Kathode geschleuderter Kationen, findet sich insbesondere in unmittelbarer Nähe der Kathode. In Berücksichtigung der Richtwirkung des Entladungsstromes auf die Verteilung der A-Komponenten müßte sich hier demgemäß eine besonders hohe innere Hilfsspannung ausbilden. Das Ergebnis zeigt sich deutlich in dem Auftreten negativer Werte für die elektromotorische Gegenkraft Duddells an der Kathode.

Völlig andere Verhältnisse herrschen an der Anode der Bogenentladung, woselbst ein Überwiegen der Rekombination über die Ionenneubildung nicht ohne weiteres angenommen werden kann. Indessen ist gerade nächst der Anode, zufolge der Temperaturverteilung, am ehesten eine merkliche thermische Ionisierung im Sinne Sahas[1]) denkbar, die ihrerseits bei Erreichung einer genügenden Ionendichte ebenfalls zu einer Wiedervereinigung von Ladungsträgern führt, ohne aber die Forderung einer gleichzeitigen Ionenbildung durch Elektronenstoß an den Entladungsstrom zu stellen. Das Resultat dieser Rekombination in Zusammenhang mit der Richtwirkung des Entladungsstromes ist das gleiche. Entsprechend wird für eine Effektkohle als Anode, in Umkehrung der Verhältnisse des Reinkohlebogens, tatsächlich eine negative Gegen-EMK (E_A) auch an der Anode beobachtet [vgl. Duddell, Hagenbach und Mitarbeiter[2])].

München, den 23. März 1932.

---

[1]) M. N. Saha, Phil. Mag. **40**, 472, 1920.

[2]) A. Hagenbach u. R. Percy, Arch. scienc. phys. et nat. **4**, 363, 1922; A. Hagenbach u. M. Wehrli, ZS. f. Phys. **20**, 96, 1923; **26**, 23, 1924.

Autorenregister.

Alexander, E. Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses sekundär erzeugter Röntgenlinien von der erregenden Wellenlänge. S. 391.

Aubel, Edmund van. Über den Halleffekt in Gold-Silberlegierungen. S. 119.

Barnes, R. Bowling. Die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle. S. 723.

Beck, Guido. Bemerkung zur Theorie schnell schwingender Ladungen. S. 211.

— Über die Bewegungsgleichungen beschleunigter Ladungen. S. 476.

Becker, A. und Vogt, K. Die Messung von Flammengeschwindigkeiten. S. 804.

Boeder, Paul. Über Strömungsdoppelbrechung. S. 258.

Born, Max und Mayer, Joseph E. Zur Gittertheorie der Ionenkristalle. S. 1.

Brumberg, E. M. und Wawilow, S. I. Zur Ableitung der Brownschen Flächenformel. S. 746.

Brunetti, R. und Ollano, Z. Die Aufspaltung zwischen den ^3F-Niveaus des Ce IV. S. 415.

Carrelli, A. Über einige Regelmäßigkeiten im Aufbau der Isotopen. S. 111.

Cohn, Willi M. Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. VI. Dämpfe und Gase. S. 544.

Conrad, R. Beobachtung von neutralem H_3 in Kanalstrahlen. S. 504.

Coster, D. und Knol, K. S. Über den Atomfaktor für Röntgenstrahlen im Gebiet der anomalen Dispersion. S. 340.

Dershem, E. und Schein, M. Über die Reflexion und Absorption langwelliger Röntgenstrahlen. S. 395.

Diebner, K. und Pose, H. Über die Resonanzeindringung von α-Teilchen in den Aluminiumkern. S. 753.

Elsasser, W. Über Strom und Bewegungsgröße in der Diracschen Theorie des Elektrons. S. 129.

Eymers, Frl. J. G. s. Ornstein, L. S.

Faessler, A. Bemerkung zu meiner Arbeit: Die Abhängigkeit des K-Spektrums des Schwefels von der chemischen Bindung bei Anregung mit Röntgenstrahlen. S. 424.

Fakidow, Ibrahim und Kikoin, I. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit flüssiger Metalle im Magnetfeld. S. 679.

Fischelew, B. s. Kelabuchow, N.

Fock, V. Konfigurationsraum und zweite Quantelung. S. 622.

Franz, H. s. Meissner, W.

Fröhlich, Herbert. Lichtabsorption und selektiver Photoeffekt. S. 539.

Gemant, A. Leitfähigkeit von Ölen bei tiefen Temperaturen. S. 613.

Grundström, Birger. Die Bandenspektra des Calciumhydrids. II. S. 302.

Güntherschulze, A. Zur Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung. Erwiderung auf eine gleichnamige Veröffentlichung von Herrn W. J. Müller. S. 143.

— und Keller, F. Die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl Oxyde. S. 78.

— — Die spektralen Leuchtzonen vor Glimmentladungskathoden. S. 105.

— — Verstärkung der Interferenzfarben dünner Oxydschichten. S. 597.

Hámos, L. v. und Thiessen, P. A. Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper. (Erwiderung auf die Bemerkungen von W. Gerlach.) S. 562.

Hedfeld, K. s. Lueg, P.

Helmholz, Lindsay s. Mayer, Joseph E.

Hippel, A. v. Elektrische Festigkeit und Kristallbau. (Der Mechanismus des elektrischen Durchschlages in festen Isolatoren. III.) S. 145.

Hirsch, Th. v. s. Trillat, J. J.

Hirschlaff, E. Über die Absorptionsbanden von Jod und von Tellur. S. 315.

— Die Resonanzspektra des Joddampfes bei hohen Temperaturen. S. 325.

Holm, Ragnar. Bemerkungen zur Theorie der positiven Säule in zweiatomigen Gasen. S. 171.

Honda, Kotarô. Über das Weisssche molekulare Feld. S. 352.

Hupfeld, H. H. s. Meitner, Lise.

Huppertsberg, A. Absolute Messung von Röntgenstrahlen mit dem Elektronenzählrohr. S. 231.
Jackson, D. A. Die Hyperfeinstruktur der Thallium-Bogenlinien. S. 223.
— Das Kernmoment des Galliums. S. 229.
Jones, E. G. s. Schüler, H.
Jordan, P. Zur Methode der zweiten Quantelung. S. 648.
Kalabuchow, N. und Fischelew, B. Über die spektrale Verteilung des Depolarisationsstromes bei der lichtelektrischen Leitung des röntgenisierten Steinsalzes. S. 282.
Kapzov, N. Über das Anwachsen der Raumladungen beim elektrischen Durchschlage einer Gasstrecke. S. 380.
Keller, F. s. Güntherschulze, A.
Kikoin, I. s. Fakidow, Ibrahim.
Knol, K. S. s. Coster, D.
Köppen, Fritz. Untersuchungen über die Glimmentladung in reinem Quecksilberdampf. S. 654.
Kopfermann, Hans. Über die Kernmomente der drei Bleiisotope. S. 363.
Kraefft, T. s. Müller, H.
Kronig, R. de L. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. II. S. 191.
— Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. III. S. 468.
Kudrjawzewa, W. s. Tartakowsky, P.
Lanczos, Cornel. Zum Auftreten des Vektorpotentials in der Riemannschen Geometrie. S. 63.
Leontowitsch, M. u. Mandelstam jr., S. Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. V. Die Theorie der Lichtzerstreuung (Auszug). S. 350.
Loeb, Leonhard B. Der heutige Stand der Ionenbeweglichkeitstheorien. S. 555.
Lonn, Ernst. Beweis der Eindeutigkeit der Zerlegung einer Intensitätskurve in ihre Komponenten. S. 348.
Lüdi, F. s. Risch, R.
Lueg, P. und Hedfeld, K. Die Rotationsschwingungsbanden des Wasserdampfes zwischen 0,9 und 6,5 μ. S. 512.
— — Das Rotationsschwingungsspektrum des Ammoniaks. S. 599.
Lukirsky, P. I. und Rijanoff, S. Abhängigkeit der lichtelektrischen Emission des Kaliums von der Anordnung von atomaren Wasserstoff- und Kaliumschichten auf ihrer Oberfläche. S. 249.
Maltbie, Margaret McC s. Mayer, Joseph E.
Mandelstam jr., S. s. Leontowitsch, M.
Mayer, Joseph E. s. Born, Max.
— und Helmholz, Lindsay. Die Gitterenergie der Alkalihalogenide und die Elektronenaffinität der Halogene. S. 19.
— und Maltbie, Margaret McC. Die Gitterenergien der Erdalkalioxyde und -Sulfide und die Elektronenaffinität des Sauerstoffs und des Schwefels. S. 748.
Meissner, W., Franz, H. und Westerhoff, H. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XVI. Untersuchungen über die Supraleitfähigkeit von Carbiden, Nitriden, Boriden und Siliciden. S. 521.
Meitner, Lise und Hupfeld, H. H. Über die Streuung kurzwelliger γ-Strahlung an schweren Elementen. S. 705.
Meyer, Lothar. Bemerkung zu der Arbeit von M. Wolfke und J. Mazur: Über zwei verschiedene Flüssigkeitszustände. S. 421.
Müller, H. und Kraefft, T. Über die Verwendbarkeit von Hitzdrähten zu Messungen im Ultraschallgebiet. (Vorläufige Mitteilung.) S. 313.
Münster, Cl. Über Anomalien bei Kathodenzerstäubung. S. 716.
Nordheim, Lothar. Zur Theorie der Detektorwirkung. S. 434.
Ollano, Z. s. Brunetti, R.
Ornstein, L. S., Eymers, Frl. J. G. u. Vermeulen, D. Eine visuelle spektroskopische Methode für heterochrome Photometrie. S. 575.
— und Vreeswijk jr., J. A. Messung des Intensitätsverhältnisses der Neon-Isotopen Ne_{20} und Ne_{22}. S. 109.
Popow, B. s. Terenin, A.
Pose, H. s. Diebner, K.
Posener, L. Zum Magnetismus freier Elektronen. S. 809.
Präsnik, Leopold. Über den Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten Drähte. II. S. 417.

Prins, J. A. und Takens, A. J. Die *M*-Reihe im ultraweichen Röntgengebiet. S. 741.
Rasmussen, Ebbe. Zu den Spektren der Edelgase. II. S. 695.
Rexer, Ernst. Über das Tempern von Salzkristallen. S. 777.
Rijanoff, S. s. Lukirsky, P. I.
Risch, R. und Lüdi, F. Die Entstehung des Strahles schneller Moleküle an der Kathode eines Lichtbogens. S. 812.
Schaefer, Cl. Über eine modifizierte Reststrahlmethode für das sichtbare und ultraviolette Spektralgebiet. S. 687.
Schechter, A. Zur Frage nach der Dissoziation durch den Stoß positiver Ionen. S. 671.
Schein, M. s. Dershem, E.
Schindler, H. s. Steinke, E. G.
Schmid, E. und Valouch, M. A. Über sprunghafte Translation von Zinkkristallen. S. 531.
Schönfeld, Hans. Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. II. Einfache und Mischzusätze von Erdalkalichloriden. S. 442.
Schüler, H. und Jones, E. G. Hyperfeinstrukturen von Bleilinien im Wellenlängengebiet von λ 5000 bis λ 8000. Nachweis der Bleiisotope 204. S. 563.
Schupp, Paul. Messung der Dielektrizitätskonstanten von Salzen. S. 84.
Schwab, H. A. Zur Theorie der Glimmentladung und des Niedervoltbogens. S. 823.
— Zur Theorie der Bogenentladung. S. 829.
Seidl, F. Elektrische Leitfähigkeit von belasteten Piezoquarzen. S. 488.
— Piezoelektrische Bestimmung der Zerreißfestigkeit von dünnen Metall-, Glas- und Quarzfäden. S. 735.
Sommer, L. A. Über den vermutlichen Nachweis eines Kernmomentes für die gerade Hg-Isotope 198. S. 134.
Steinke, E. G. und Schindler, H. Zertrümmerung von Blei durch Ultrastrahlung. S. 115.
Svensson, Börje. Chemische Reaktionen zwischen Metallsulfiden und Antikathodenmetall bei Aufnahmen des $K\beta$-Spektrums des Schwefels. S. 120.
Takens, A. J. s. Prins, J. A.
Tartakowsky, P. und Kudrjawzewa, W. Sekundäre Elektronenemission von Nickel und Ferromagnetismus. S. 137.
Terenin, A. und Popow, B. Über die Photodissoziation von Atommolekülen in Ionen. S. 338.
Theile, Walter. Temperaturabhängigkeit der Plastizität und Zugfestigkeit von Steinsalzkristallen. S. 763.
Thiessen, P. A. s. Hámos, L. v.
Trillat, J. J. und Hirsch, Th. v. Elektronenbeugung an Einkristallen. S. 784.
Valouch, M. A. s. Schmid, E.
Vegard, L. Ergebnisse fortgesetzter Untersuchungen über das Leuchten verfestigter Gase. Beziehungen zu den Elektronenzuständen und dem Nachleuchten des gasförmigen Stickstoffs. S. 30.
Venkatesachar, B. Hyperfeinstruktur und selektive Absorption. S. 676.
Vermeulen, D. s. Ornstein, L. S.
Vogt, K. s. Becker, A.
Vreeswijk jr., J. A. s. Ornstein, L. S.
Walling, Ernst. Die β- und die γ-Strahlung des Uran Z. Das Abzweigungsverhältnis Uran Z zum Hauptzweig der Uranreihe. S. 425.
— Notiz über die Halbwertszeit von UX_1. S. 432.
Wawilow, S. I. s. Brumberg, E. M.
Weisskopf, V. Zur Theorie der Kopplungsbreite und der Stoßdämpfung. S. 287.
Westerhoff, H. s. Meissner, W.
Wijk, W. R. van. Optische Untersuchung des Akkommodationskoeffizienten der Molekularrotationen eines verdünnten Gases. S. 584.
Wolff, Kurt. Abhängigkeit der Ionisation durch γ-Strahlen von der Temperatur. S. 570.
Wolodkewitsch, N. Über die „elektrische Diffusion" der Ionen in unipolar beladenen Gasen. S. 680.

Namenregister für Band 71 bis 75.

Akulov, N. S. Über magnetische Strukturanalyse. I. **71**, 764.

Alexander, E. Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses sekundär erzeugter Röntgenlinien von der erregenden Wellenlänge **75**, 391.

Arkadiew, W. Durch die magnetische Nachwirkung verursachte magnetische Spektren **72**, 116.

— Zur magnetischen und elektrischen Spektroskopie **72**, 125.

— Über die Berechnung der magnetischen Permeabilität von Drähten und über die Entstehungsursache scheinbarer Banden in magnetischen Spektren **74**, 396.

Aubel, Edm. van. Über den Halleffekt in Gold-Silberlegierungen **75**, 119.

Auwers, O. v. s. Hippel, A. v. **72**, 266.

Backhaus, H. Über die Schwingungsformen von Geigenkörpern. II. **72**, 218.

Baintner, G. Über den Einfluß der Unterlage auf die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes dünner Platinschichten **73**, 691.

Bakker, C. J. s. Segrè, E. **72**, 724.

Ball, G. N. s. Ghosh, P. N. **71**, 362.

Barnes, R. Bowling. Die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle **75**, 723.

— und Czerny, M. Messungen am NaCl und KCl im Spektralbereich ihrer ultraroten Eigenschwingungen **72**, 447.

Barnóthy, Jenö u. Forró, Magdalene. Das Wesen der Ultrastrahlung **71**, 778.

Bartels, Hans. Über Kontinua und „verbotene" Serien im Natriumbogenspektrum **73**, 203.

Bauer, H. Verwendung des Spitzenzählers bei Messungen äußerer lichtelektrischer Wirkung **71**, 532.

Baumann, W. s. Mecke, R. **73**, 139.

Beck, Guido. Bemerkung zur Theorie schnell schwingender Ladungen **75**, 211.

— Über die Bewegungsgleichungen beschleunigter Ladungen **75**, 476.

Becker, A. und Vogt, R. Die Messung von Flammengeschwindigkeiten **75**, 804.

Bellia, C. Über das Veränderungsgesetz des Halleffekts im magnetischen Feld **74**, 655.

Bengtsson, E. und Olsson, E. Eine neue Untersuchung über die Banden des Silberhydrides **72**, 163.

Bethe, H. Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette **71**, 205.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A. **71**, 106; **73**, 580, 586; **74**, 681.

Björck, Sigge. Zum Comptoneffekt vom klassischen Standpunkt **73**, 541.

Blaton, J. Über die Dispersion des Lichtes in der Umgebung von Quadrupollinien **74**, 418.

Bloch, F. Zur Theorie des Austauschproblems und der Remanenzerscheinung der Ferromagnetika **74**, 295.

Boas, W. und Schmid, E. Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität. III. Aluminium **71**, 703.

Boeder, Paul. Über Strömungsdoppelbrechung **75**, 258.

Böhme, J. s. Hettner, G. **72**, 95.

Boer, J. H. de und Teves, M. C. Die Rotverschiebung der Photoionisation von Alkaliatomen durch Adsorption an negativen Salzoberflächen **73**, 192.

Boer, J. H. de und Teves, M. C. Sekundärerscheinungen, die auf den primären photoelektrischen Effekt bei an Salzschichten adsorbierten Cäsiumatomen folgen **74**, 604.

Bötzkes, Max. Zur Teilabsorption von Röntgenstrahlung **71**, 151.

Bonwitt, Wilhelm und Groetzinger, Gerhart. Über die Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen in elektrostatischen Feldern **72**, 600.

Born, Max und Mayer, Joseph E. Zur Gittertheorie der Ionenkristalle **75**, 1.

Brandt, Walter. Einige Beobachtungen über eine Verbindung von Barkhausen-effekt und Wiedemanneffekt **73**, 201.

Braunbek, Werner. Eine neue Methode elektrodenloser Leitfähigkeitsmessung **73**, 312.

— Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von geschmolzenem Wismut bei der Lösung von Wismutchlorid **73**, 335.

Brons, H. H. s. Coster, D. **73**, 747.

Brumberg, E. M. und Wawilow, S. I. Über eine neue Methode zur Prüfung der Gesetze der Brownschen Bewegung **73**, 833.

— — Zur Ableitung der Brownschen Flächenformel **75**, 746.

Brunetti, R. und Ollano, Z. Die Aufspaltung zwischen den ^2F-Niveaus des Ce IV **75**, 415.

Buchner, Hans. Magnetische Untersuchungen an organischen Substanzen **72**, 344.

Burgers, W. G., Claassen A. und Zernike, J. Über die chemische Natur der Oxydschichten, welche sich bei anodischer Polarisation auf den Metallen Aluminium, Zirkon, Titan und Tantal bilden **74**, 593.

Butkow, K. Absorptionsspektren einiger Quecksilber- und Cadmiumhalogenide im Dampfzustand **71**, 678.

Caglioti, V. und Sachs, G. Die Entwicklung von Eigenspannungen durch Dehnen **74**, 647.

Carrelli, A. Über einige Regelmäßigkeiten im Aufbau der Isotopen **75**, 111.

Chatterjee, B. D. s. Ghosh, P. N. **72**, 542.

Chlebnikow, N. S. s. Timofeev, P. W. **72**, 658.

Cittert, P. H. van. Der Stufenblendenkondensator nach Hansen **73**, 249.

Claassen, A. s. Burgers, W. G. **74**, 593.

Coehn, Alfred und Jürgens, Hans. Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen. II. Widerstandsmessungen **71**, 179.

Cohn, Willi M. Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenbombardement. IV. Untersuchungen an Thorium und anderen Elementen in Gegenwart von Gasen **72**, 392.

— Dasselbe. V. Bemerkungen zu den Untersuchungen am Lilienfeldrohr und Versuche an anderen Rohren **73**, 602.

— Dasselbe. VI. Dämpfe und Gase **75**, 544.

Conrad, R. Bestrahlung von neutralem H_3 in Kanalstrahlen **75**, 504.

Cordes, H. Das Absorptionsspektrum des Jodbromids im sichtbaren Spektralgebiet **74**, 34.

Coster, D. und Brons, H. H. Die negativen Stickstoffbanden **73**, 747.

— und Knol, K. S. Über den Atomfaktor für Röntgenstrahlen im Gebiet der anomalen Dispersion **75**, 340.

— und Veldkamp, J. Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten **74**, 191.

Czerny, M. s. Barnes, R. Bowling **72**, 447.

Dahl, O. u. Pfaffenberger, J. Anisotropie in magnetischen Werkstoffen **71**, 93.

Deaglio, Romolo s. Perucca, Eligio **72**, 102.

Dehlinger, U. Über Umwandlungen von festen Metallphasen. III. Kinetik auf atomistischer Grundlage **74**, 267.

Delbrück, M. und Gamow, G. Übergangswahrscheinlichkeiten von angeregten Kernen **72**, 492.

Dershem, E. und Schein, M. Über die Reflexion und Absorption langwelliger Röntgenstrahlen **75**, 395.

Didlaukis, M. Die stationäre Geschwindigkeitsverteilung von in einem elektrischen Felde diffundierenden Elektronen **74**, 624.

Diebner, K. und Pose, H. Über die Resonanzeindringung von α-Teilchen in den Aluminiumkern **75**, 753.
Distel, Fritz. Über das Gültigkeitsgebiet der Bornschen Theorie der Stoßprozesse **74**, 785.
Dolejšek, V. und Kunzl, V. Ionenrohr als Übergangsrohr von optischen zu Röntgenröhren **74**, 565.
Druyvesteyn, M. J. Eine Methode zur Bestimmung der Beweglichkeit von Edelgasionen mit Hilfe der negativen Schichten **73**, 33.
— Der Übergang von der Glimmentladung zum Bogen in Edelgasen **73**, 727.
Edlén, Bengt. Das zweite Funkenspektrum der Kohle, C III **72**, 559.
— Das zweite Funkenspektrum des Bors, B III, im Gebiet 5000—2000 Å **72**, 763.
— Das Zweielektronenspektrum des Bors, B II, und irreguläre Dubletts der Serie Be I bis O V **73**, 476.
Edner, Alfred. Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. I. KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$ **73**, 623.
Ekefors, Erik. Vakuumfunkspektren von Kalium und Calcium im Gebiete 100 bis 1100 Å **71**, 53.
Elenbaas, W. Intensitätsmessungen an der Neonsäule **72**, 715.
Elsasser, W. Über Strom und Bewegungsgröße in der Diracschen Theorie des Elektrons **75**, 129.
Englert, Erno. Widerstandsänderung und Magnetisierung am Curiepunkt **74**, 748.
Esau, A. und Kortum, H. Über einen Effekt, den ferromagnetische Stoffe im elektromagnetischen Wechselfelde zeigen **73**, 602.
Estermann, I., Frisch, R. u. Stern, O. Monochromasierung der de Broglie-Wellen von Molekularstrahlen **73**, 348.
Eymers, Frl. J. G. s. Ornstein, L. S. **75**, 575.
Faessler, A. Die Abhängigkeit des K-Spektrums des Schwefels von der chemischen Bindung bei Anregung mit Röntgenstrahlen **72**, 734.
— Bemerkung dazu **75**, 424
Fakidow, Ibrahim s. Kikoin, J. **71**, 393.
— und Kikoin, I. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit flüssiger Metalle im Magnetfeld **75**, 679.
Fermi, E. Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds **71**, 250.
— und Rasetti, F. Über den Ramaneffekt des Steinsalzes **71**, 689.
Fischelew, B. s. Kalabuchow, N. **75**, 282.
Fock, V. Konfigurationsraum und zweite Quantelung **75**, 622.
Forró, Magdalene s. Barnóthy, Jenö **71**, 778.
Franz, H. s. Meissner, W. **75**, 521.
Friberg, Sten. Über die Lichtbrechung und Dispersion in gasförmigen Kohlenwasserstoffen **73**, 216.
Frisch, R. s. Estermann, I. **73**, 348.
Frisch, S. Zur Hyperfeinstruktur in den Spektren einiger Elemente **71**, 89.
Fröhlich, Herbert. Der Schroteffekt nach der Quantenmechanik **71**, 715.
— Lichtabsorption und selektiver Photoeffekt **75**, 539.
Gamow, G. s. Delbrück, M. **72**, 492.
Gebauer, R. und Rausch von Traubenberg, H. Über die Abhängigkeit der Intensität und Linienschärfe der Starkeffektkomponenten von H_γ von der Feldstärke **71**, 291.
Geel, W. Ch. van s. Ornstein, L. S. **72**, 488.
Gemant, A. Elektrische Eigenschaften von gedehntem Gummi **73**, 526.
— Leitfähigkeit von Ölen bei tiefen Temperaturen **75**, 613.
Gerlach, W. Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper **74**, 128.
Ghosh, P. N. und Ball, G. N. Die ultravioletten Banden des Phosphoroxyds **71**, 362.
— und Chatterjee, B. D. Ultrarote Absorptionsspektren von Bicarbonaten und Mercaptanen **72**, 542.
Glocker, R. und Schäfer, K. Atomfaktorbestimmungen im Gebiet der anomalen Dispersion **73**, 289.
Graffunder, W. und Heymann, Erich. Messungen der Dielektrizitätskonstanten und Molekularpolarisationen einiger binärer Flüssigkeitsgemische **72**, 744.

Grassmann, P. Zur Methodik des Ramaneffektes **72**, 240.
Green, J. B. und Wulff, John. Der Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur des Thallium II **71**, 593.
Gremmer, W. Über Terme des Krypton-Bogenspektrums **73**, 620.
Groetzinger, Gerhart s. Bonwitt, Wilhelm **72**, 600.
Grundström, Birger. Die Bandenspektra des Calciumhydrids. II. **75**, 302.
Guében, Georges. Bemerkung zu der Mitteilung von F. Seidl: „Beeinflussung der Leitfähigkeit von Paraffin durch Röntgen- und γ-Strahlung" **74**, 714.
Güntherschulze, A. Elektronen, Protonen und der sogenannte Elektronenmagnetismus **74**, 692.
— Zur Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung **75**, 143.
— s. Meyer, Konrad **71**, 279.
— und Betz, Hans. Die Konstanz der Dielektrizitätskonstanten bei extrem hohen Feldstärken **71**, 106.
— — Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung. III. Die Dielektrizitätskonstante der Al_2O_3-Sperrschicht **73**, 580.
— — Dasselbe. IV. Der Strömungsmechanismus in den Sperrschichten der Ventilmetalle **73**, 586.
— — Kaltes Temperaturleuchten **74**, 681.
— und Keller, F. Der Astonsche Dunkelraum **71**, 238.
— — Eine neue Erscheinung im Dunkelraum der Glimmentladung **71**, 246.
— — Gitter im Dunkelraum **72**, 1.
— — Das Netzgitter als Kathode einer Glimmentladung **72**, 8.
— — Der Astonsche Dunkelraum in Krypton und Xenon und seine allmähliche Ausbildung in Helium **72**, 28.
— — Steuerung der Glimmentladung an einer Netzkathode mittels einer dritten Elektrode hinter der Kathode **72**, 133.
— — Die Anregung von Spektrallinien durch den Stoß langsamer positiver Ionen **72**, 143.
— — Die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl Oxyde **75**, 78.
— — Die spektralen Leuchtzonen vor Glimmentladungskathoden **75**, 105.
Güntherschulze, A. und Keller, F. Verstärkung der Interferenzfarben dünner Oxydschichten **75**, 597.
Güttinger, P. Das Verhalten von Atomen im magnetischen Drehfeld **73**, 169.
Haenzel, Gerhard. Über Lösungen der Gravitationsgleichungen Einsteins **72**, 798.
Hámos, L. v. Über die Beeinflussung der Na-Resonanzstrahlung durch Edelgase **74**, 379.
— und Thiessen, P. A. Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper. (I. Mitteilung.) **71**, 442.
— — Dasselbe. Erwiderung auf die Bemerkungen von W. Gerlach **75**, 562.
Hayasi, Takesi. Zur Theorie der Magnetostriktion **72**, 177.
Hedfeld, K. s. Lueg, P. **75**, 512, 599.
Heil, Oskar. Auslöschung und Überführung von Resonanzserienspektren ins Bandenspektrum durch Gaszusatz **74**, 18.
— Bemerkung zu einer Arbeit von Kneser über Schallgeschwindigkeit in CO_2 **74**, 31.
Helmholz, Lindsay s. Mayer, Joseph E. **75**, 19.
Herrmann, K., Krummacher, A. H. und May, K. Über das Verhalten kristallin-flüssiger Substanzen im elektrischen Felde **73**, 419.
Herzberger, M. Die Gesetze zweiter Ordnung in einfach-symmetrischen Systemen **74**, 88.
Hess, V. F. und Pforte, W. S. Über die solare Komponente der Ultrastrahlung **71**, 171.
Hettner, G. und Böhme, J. Das Chlorisotop Cl^{39} **72**, 95.
Heymann, Erich s. Graffunder, W. **72**, 744.
Hikosaka, Tadayosi s. Hirone, Tokutarô **73**, 62.
Hippel, A. v. Elektrische Festigkeit und Kristallbau. (Der Mechanismus des elektrischen Durchschlages in festen Isolatoren III) **75**, 145.

Hippel, A. v. und Stierstadt, O. Bemerkungen zu unserer Arbeit: „Elektrische und magnetische Effekte an Metalldrähten bei thermischer, magnetischer oder akustischer Beeinflussung der Struktur" Mit einem Nachtrag von O. v. Auwers **72**, 266.
Hirone, Tokutarô und Hikosaka, Tadayosi. Zur Theorie des Ferromagnetismus **73**, 62.
Hirsch, Th. v. s. Trillat, J. J. **75**, 784.
Hirschlaff, E. Über die Absorptionsbanden von Jod und von Tellur **75**, 315.
— Die Resonanzspektra des Joddampfes bei hohen Temperaturen **75**, 325.
Hoffmann, G. Zur Methodik der Atomzertrümmerungsmessungen **73**, 578.
Holm, Ragnar. Bemerkungen zur Theorie der positiven Säule in zweiatomigen Gasen **75**, 171.
— und Meissner, W. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XIII. Kontaktwiderstand zwischen Supraleitern und Nichtsupraleitern **74**, 715.
— — Einige Messungen über den Fließdruck von Metallen in tiefen Temperaturen **74**, 736.
Honda, Kotarô. Über das Weisssche molekulare Feld **75**, 352.
Hori, Takeo. Das Emissionsspektrum des Natriumhydrids **71**, 478.
— und Okazaki, A. Die magnetische Rotationsdispersion des Schwefels im Lösungszustand **71**, 350.
Hückel, Erich. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. **72**, 310.
Hund, F. Zur Frage der chemischen Bindung **73**, 1; Bemerkung dazu **74**, 429.
— Zur Frage der chemischen Bindung. II. Zum Verständnis der organischen Chemie **73**, 565.
— Zur Theorie der schwerflüchtigen nichtleitenden Atomgitter **74**, 1.
Hupfeld, H. H. s. Meitner, Lise **75**, 705.
Huppertsberg, A. Absolute Messung von Röntgenstrahlen mit dem Elektronenzählrohr **75**, 231.
Hylleraas, Egil A. Über die Elektronenterme des Wasserstoffmoleküls **71**, 739.
Hylleraas, Egil A. Die Wellengleichung des Keplerproblems im Impulsraume **74**, 216.
Inge, Lydia u. Walther, Alexander. Elektrische Entladungen in Steinsalz. **71**, 627.
Ittmann, G. P. Zur Theorie der Störungen in Bandenspektren **71**, 616.
Iwanenko, D. Die Beobachtbarkeit in der Diracschen Theorie **72**, 621.
Jabłoński, A. Über das Entstehen der breiten Absorptions- und Fluoreszenzbanden in Farbstofflösungen **73**, 460.
— u. Pringsheim, Peter. Weitere Versuche über die *D*-Linienfluoreszenz des Natriums bei höheren Gasdrucken **73**, 281.
Jackson, D. A. Die Hyperfeinstruktur der Resonanzlinien des Galliums **74**, 291.
— Die Hyperfeinstruktur der Thallium-Bogenlinien **75**, 223.
— Das Kernmoment des Galliums **75**, 229.
Jaumann, Johannes. Die Formen der Lichtwelle, welche eine schwarze Temperaturstrahlung repräsentiert **72**, 700.
Joffé, A., Kobeko, P., Kurtschatov, J. und Walther, Anton. Zur Frage nach dem Mechanismus des elektrischen Durchschlages **73**, 775.
—, Schurkov, S. und Walther, Anton. Über Zerreißfestigkeit von dünnen Fäden und Folien **73**, 778.
Jones, E. G. s. Schüler, H. **74**, 631; **75**, 563.
Jordan, P. Zur Methode der zweiten Quantelung **75**, 648.
Jürgens, Hans s. Coehn, Alfred **71**, 179.
Kalabuchow, N. und Fischelew, B. Über die spektrale Verteilung des Depolarisationsstromes bei der lichtelektrischen Leitung des röntgenisierten Steinsalzes **75**, 282.
Kapuściński, W. Bemerkung zu der Mitteilung von Herrn Gr. Landsberg und L. Mandelstam: „Über die selektive Lichtstreuung" **73**, 137.
Kapzov, N. Über das Anwachsen der Raumladungen beim elektrischen Durchschlage einer Gasstrecke **75**, 380.
Kast, W. Anisotrope Flüssigkeiten („Flüssige Kristalle") im elektrischen Felde **71**, 39.

Katalinić, Marin. Bemerkung zu meiner Arbeit „Zur Frage der durch Wechselspannung erzeugten Kapillarwellen usw." **72**, 132.
Kaya, Seiji und Kussmann, A. Ferromagnetismus und Phasengestaltung im Zweistoffsystem Nickel—Mangan. **72**, 293.
Keller, F. s. Güntherschulze, A. **71**, 238, 246; **72**, 1, 8, 28, 133, 143; **75**, 78, 105, 597.
Kersten, Martin. Über die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften des Nickels von den elastischen Spannungen **71**, 553.
— Bemerkungen zur Magnetostriktion ferromagnetischer Stoffe **72**, 500.
Keussler, V. v. Die Polarisation der Quecksilberfluoreszenz im Zusammenhang mit der Linienhyperfeinstruktur. **73**, 649.
Keyston, J. E. s. Schüler, H. **71**, 413; **72**, 423.
Kikoin, I. s. Fakidow, Ibrahim **75**, 679.
—, J. und Fakidow, Ibrahim. Halleffekt in flüssigen Metallen **71**, 393.
Klein, O. Zur quantenmechanischen Begründung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre **72**, 767.
Klemensiewicz, Z. und Wąsowicz, Frl. Z. Die Herstellung von empfindlichen Thermoelementen und Vakuumthermorelais durch kathodische Zerstäubung **71**, 817.
Knol, K. S. s. Coster, D. **75**, 340.
Kobeko, P. s. Joffé, A. **73**, 775.
Koch, Werner. Über die Anomalie bei der behinderten Glimmentladung **74**, 209.
Köppen, Fritz. Untersuchungen über die Glimmentladung in reinem Quecksilberdampf **75**, 654.
Kolhörster, W. und Tuwim, L. Die spezifische Ionisation der Höhenstrahlung **73**, 130.
Kopfermann, Hans. Über die Bestimmung des mechanischen Momentes des Cäsiumkernes aus der Hyperfeinstruktur einiger Cs^+-Linien **73**, 437.
— Über die Kernmomente der drei Bleiisotope **75**, 363.
Kortum, H. s. Esau, A. **73**, 602.
Kraefft, T. s. Müller, H. **75**, 313.
Krefft, H. und Rompe, R. Über das Auftreten von Metall-Edelgasbanden in der positiven Säule elektrischer Entladungen **73**, 681.
Kreielsheimer, K. Zur Messung des Widerstandes von Drähten bei Hochfrequenz **71**, 260.
Kremenewsky, N. Über die Bandenabsorption des Quecksilberdampfes im äußersten Ultraviolett **71**, 792.
Krishnan, K. S. Das magnetische Verhalten von Ammoniummanganosulfat-Hexahydrat bei niedrigen Temperaturen **71**, 137.
Kronig, R. de L. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. II **75**, 191; III, **75**, 468.
Krummacher, A. H. s. Herrmann, K. **73**, 419.
Kudrjawzewa, W. s. Tartakowsky, P. **75**, 137.
Kuhn, Heinrich. Zur Deutung der Quecksilberbanden **72**, 462.
Kuntze, W. Elastische Querdehnungen und räumliche Spannungen bei Einkerbungen **72**, 785.
— Plastizität und Festigkeit bei Einkerbungen **74**, 45.
Kunzl, V. s. Dolejšek, V. **74**, 565.
Kurtschatov, J. s. Joffé, A. **73**, 775.
Kussmann, A. s. Kaya, Seiji **72**, 293.
Ladenburg, Rudolf u. Thiele, Erwin. Die Oszillatorenstärke der *D*-Linien. **72**, 697.
Lanczos, Cornel. Elektromagnetismus als natürliche Eigenschaft der Riemannschen Geometrie **73**, 147.
— Zum Auftreten des Vektorpotentials in der Riemannschen Geometrie **75**, 63.
Landé, A. Zur Quantenmechanik der Gasentartung **74**, 780.
Landsberg, Gr. und Mandelstam, L. Über die selektive Lichtstreuung **72**, 130.
— und Mandelstam jr., S. L. Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. IV. Intensität des von Steinsalz zerstreuten Lichtes **73**, 502.
Lang, R. J. und Sawyer, R. A. Das erste Funkenspektrum des Indiums, In II. **71**, 453.

Langseth, A. Feinstruktur von Ramanbanden. I. Die Struktur der Ramanbanden des Tetrachlorkohlenstoffs und die Symmetrie des tetravalenten Kohlenstoffatoms **72**, 350.

Lau, E. und Reichenheim, O. H_1-Entladungsrohr **73**, 31.

Laue, M. von. Zur Theorie des Doppelkristallspektrometers **72**, 472.

Leiss, Carl. Über die bei Monochromatoren für das Ultraviolett erreichbare spektrale Reinheit **71**, 156.

— Bemerkungen zu der Mitteilung von G. Cario und H. D. Schmidt-Ott **71**, 161.

— Über neuere Spiegel-Spektrometer (Monochromatoren) mit einfacher und doppelter Zerlegung für das Gebiet von 0,2 bis 4 μ **72**, 822.

Leontowitsch, M. Zur Kinetik der Schwankungen **72**, 247.

— und Mandelstam jr., S. Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. V. Die Theorie der Lichtzerstreuung **75**, 350.

Levy, S. Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. VII. Teil. Anomale Dispersion in elektrisch angeregtem Helium **72**, 578.

Lewschin, W. L. Das Gesetz der Spiegelkorrespondenz der Absorptions- und Fluoreszenzspektren. I. **72**, 368.

— Der Einfluß der Temperatur auf die Fluoreszenz der Farbstofflösungen und einige Folgen des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz. II. **72**, 382.

Liebmann, Gerhard. Die Gesamtstrahlung einiger Oxyde **71**, 416.

Lindsay, G. A. Über die Feinstruktur in der *K*-Absorptionskante von Kalium. **71**, 735.

Linnik, W. Eine Methode zur Untersuchung der Aberrationen von photographischen Objektiven **71**, 389.

Loeb, Leonard B. Der heutige Stand der Ionenbeweglichkeitstheorien **75**, 555.

London, F. Zur Theorie nicht adiabatisch verlaufender chemischer Prozesse. **74**, 143.

Lonn, Ernst. Beweis der Eindeutigkeit der Zerlegung einer Intensitätskurve in ihre Komponenten **75**, 348.

Loomis, F. W. und Winans, J. G. Über einen Versuch zur Auffindung des Ramaneffektes an Metallelektronen. **73**, 658.

Lüdi, F. s. Risch, R. **75**, 812.

Lueg, P. und Hedfeld, K. Die Rotationsschwingungsbanden des Wasserdampfes zwischen 0,9 und 6,5 μ **75**, 512.

— — Das Rotationsschwingungsspektrum des Ammoniaks **75**, 599.

Lukirsky, P. I. und Ptizyn, S. W. Über die Absorption des metastabilen und ionisierten Stickstoffs durch Magnesium **71**, 339.

— und Rijanoff, S. Abhängigkeit der lichtelektrischen Emission des Kaliums von der Anordnung von atomaren Wasserstoff- und Kaliumschichten auf ihrer Oberfläche **75**, 249.

— Sosina, A., Wekschinsky, S. und Zarewa, T. Versuche über die Eigenschaften der Atomschichten **71**, 306.

McCMaltbie, Margaret s. Mayer, Joseph, E. **75**, 748.

Malov, N. N. Die Permeabilität der Ferromagnetika in hochfrequenten elektromagnetischen Feldern **71**, 30.

— Zur Frage der Permeabilität der Ferromagnetika bei Hochfrequenz **74**, 431.

Mandel, Heinrich. Über dynamische (quantentheoretische) Erweiterung des Relativitätsprinzips **71**, 26.

Mandelstam, L. s. Landsberg, Gr. **72**, 130.

— und Papalexi, N. Über Resonanzerscheinungen bei Frequenzteilung **73**, 223.

— jr., S. L. s. Landsberg, Gr. **73**, 502.

— s. Leontowitsch, M. **75**, 350.

Mannkopff, R. Über eine Bauart von Prismenspektrographen mit langer Brennweite **72**, 569.

March, Arthur. Der Zustandsbegriff in der Quantenmechanik **73**, 107.

May, E. und Schaefer, H. Dispersionsmessungen an Flüssigkeiten, insbesondere biologischen Lösungen mit ungedämpften Wellen im Bereich von 1 bis 4 m Wellenlänge **73**, 452.

—, K. s. Herrmann, K. **73**, 419.

Mayer, Joseph E. s. Born, Max **75**, 1.

Mayer, Joseph E. und Helmholz, Lindsay. Die Gitterenergie der Alkalihalogenide und die Elektronenaffinität der Halogene **75**, 19.

— und McCMaltbie, Margaret. Die Gitterenergien der Erdalkalioxyde und -Sulfide und die Elektronenaffinität des Sauerstoffs und des Schwefels **75**, 748.

Mazur, J. s. Wolfke, M. **74**, 110.

Mecke, R. Bandenspektra negativer Ionen **72**, 155.

— und Baumann, W. Über eine neue atmosphärische Sauerstoffbande bei λ 7710 **73**, 139.

Medicus, G. Untersuchungen und Anwendungen des Geiger-Müllerschen Zählrohres in einer Schaltung mit der Braunschen Röhre, insbesondere Koinzidenzschaltung **74**, 350.

Meissner, W. s. Holm, R. **74**, 715, 736.

—, Franz, H. und Westerhoff, H. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XVI. Untersuchungen über die Supraleitfähigkeit von Carbiden, Nitriden, Boriden und Siliciden **75**, 521.

Meitner, Lise und Hupfeld, H. H. Über die Streuung kurzwelliger γ-Strahlung an schweren Elementen **75**, 705.

Mendelssohn, Kurt. Eine Apparatur nach dem Desorptionsverfahren für Messungen bis zu 2^0 abs. **73**, 482.

Messerschmidt, W. Über die sonnenzeitliche Periode der harten Ultrastrahlung **74**, 187.

— und Pforte, W. S. Über den Luftdruckkoeffizienten der harten Ultrastrahlung **73**, 677.

Meyer, Konrad und Güntherschulze, A. Kathodenzerstäubung in Quecksilberdampf bei sehr geringen Drucken **71**, 279.

—, Lothar. Bemerkung zu der Arbeit von M. Wolfke und J. Mazur: Über zwei verschiedene Flüssigkeitszustände **75**, 421.

Milianczuk, B. Zeemaneffekt der Quadrupollinien nach der Diracschen Theorie **74**, 810.

— Verwandlungseffekt der Quadrupollinien **74**, 825.

Mindt, Walter. Vorschlag zu Versuchen über die Mitführung von Energiestrahlung **71**, 552.

Mrozowski, S. Über die Hyperfeinstruktur der Banden des Quecksilberhydrids **72**, 776.

Müller, H. und Kraefft, T. Über die Verwendbarkeit von Hitzdrähten zu Messungen im Ultraschallgebiet **75**, 313.

—, W. J. Zur Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung **73**, 560.

Münster, Cl. Über Anomalien bei Kathodenzerstäubung **75**, 716.

Murakawa, Kiyoschi. Untersuchungen über die Hyperfeinstruktur von Spektrallinien **72**, 793.

— Untersuchungen über die Feinstruktur von Spektrallinien. II. **73**, 366.

Neufeldt, H. Bemerkung zu meiner Arbeit: Über die Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente, gemessen mit dem Elektronenzähler **71**, 412.

Neugebauer, Th. Theorie des Kerreffektes in der Wellenmechanik **73**, 386.

Nishiyama, Zenji. Über den elektrischen Widerstand des Kohlenstoffs **71**, 600.

Nordheim, Lothar. Zur Theorie der Detektorwirkung **75**, 434.

Novobatzky, Karl. Erweiterung der Feldgleichungen **72**, 683.

Okazaki, A. s. Hori, T. **71**, 350.

Ollano, Z. s. Brunetti, R. **75**, 415.

Olsson, Ernst. Das Bandenspektrum des Berylliumhydrides **73**, 732.

— s. Bengtsson, E. **72**, 163.

Ornstein, L. S., Eymers, Frl. J. G. u. Vermeulen, D. Eine visuelle spektroskopische Methode für heterochrome Photometrie **75**, 575.

— und Geel, W. Ch. van. Halleffekt und Gitterkonstanten der Gold-Silberlegierungen **72**, 488.

— und Vreeswijk jr., J. A. Messung des Intensitätsverhältnisses der Neon-Isotopen Ne_{20} und Ne_{22} **75**, 109.

Papalexi, N. s. Mandelstam, L. **73**, 223.

Parys, Janina. Über die Resonanzserien des Wismutdampfes **71**, 807.

Papperitz, Erwin. Theorie und Methode des Michelson-Versuches auf neuer Grundlage. Ein Weg zur Entscheidung der Frage der experimentellen Bestätigung der Relativitätstheorie **72**, 226.

Penning, F. M. Über die Zündspannung von Ar—NO-Gemischen **72**, 338.

Perucca, Eligio und Deaglio, Romolo. Ist der Sperrschichtphotoeffekt ein Hallwachseffekt? **72**, 102.

Pfaffenberger, J. s. Dahl, O. **71**, 93.

Pforte, W. S. Zur Struktur der Ultrastrahlung. II. (Vergleichende Messungen an zwei Hochdruckionisationskammern) **72**, 511.

— s. Hess, V. F. **71**, 171.

— s. Messerschmidt, W. **73**, 677.

Phipps, T. E. und Stern, O. Über die Einstellung der Richtungsquantelung **73**, 185.

Piatti, Luigi. Ein auf innerer Diffusion beruhendes Flimmerphotometer **72**, 803.

Popow, B. s. Terenin, A. **75**, 338.

Port, Johannes. Über die weitreichenden α-Strahlen von ThC' **74**, 740.

Pose, H. Anregung des Fluorkerns zur H-Strahlemission **72**, 528.

— s. Diebner, K. **75**, 753.

Posener, L. Zum Magnetismus freier Elektronen **75**, 809.

Prásnik, Leopold. Über den Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten Drähte. I, **72**, 86; II, **75**, 417.

Press, A. Thermodynamische Studien. Berichtigung **71**, 278.

Pringsheim, Peter s. Jabłoński, A. **73**, 281.

Prins, J. A. Zur Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Ionenlösungen **71**, 445.

— und Takens, A. J. Die *M*-Reihe im ultraweichen Röntgengebiet **75**, 741.

Ptizyn, S. W. s. Lukirsky, P. I. **71**, 339.

Quittner, Franz. Zur Frage der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke in Steinsalzkristallen. (Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von B. Hochberg) **74**, 344.

Racah, Giulio. Zur Theorie der Hyperfeinstruktur **71**, 431.

Rafałowski, S. Über dauernde Veränderungen bei der Fluoreszenz des Hämatoporphyrins **71**, 798.

Rasetti, F. s. Fermi, E. **71**, 689.

Rasmussen, Ebbe. Zu den Spektren der Edelgase I **73**, 779; II. **75**, 695.

Rausch von Traubenberg, H. s. Gebauer, R. **71**, 291.

Ray-Chaudhuri, D. P. Druckverschiebung des Curiepunktes in Nickel **71**, 473.

— Die Winkelverteilung der Intensität von Ramanlinien **72**, 242; Berichtigung **74**, 574.

— Feinstruktur der Linie 4686 des He^+ im parallelen elektrischen und magnetischen Felde **74**, 711.

Reeger, Ernst. Experimentaluntersuchungen über Magnetophotophorese. **71**, 646.

Regener, E. Über das Spektrum der Ultrastrahlung. I. Die Messungen im Herbst 1928 **74**, 433.

Regler, F. Neue Methode zur Untersuchung von Faserstrukturen und zum Nachweis von inneren Spannungen an technischen Werkstücken **71**, 371.

— Über eine neue Methode zur vollständigen röntgenographischen Feinstruktur-Untersuchung an technischen Werkstücken **74**, 547.

Rehbinder, P. Verminderung der Ritzhärte bei Adsorption grenzflächenaktiver Stoffe. Sklerometrie und Physik disperser Systeme **72**, 191.

Reichenbächer, Ernst. Die Herkunft der trägen Masse **72**, 553.

— Die Weltfunktion in dem vereinigten Wirkungsintegral der Gravitation, Elektrizität und Materie. II **72**, 669.

Reichenheim, O. s. Lau, E. **73**, 31.

Reinkober, O. Zur Frage der Beeinflußbarkeit der radioaktiven Zerfallsgeschwindigkeit durch γ-Strahlen. **71**, 460.

Rexer, Ernst. Festigkeitseigenschaften bewäs[illegible]erter Salzkristalle. II. Einfluß verschiedener Lösungsmittel und ihrer Ablösungsformen **72**, 613.

— Über das Tempern von Salzkristallen **75**, 777.

Rijanoff, S. Photoelektrische Eigenschaften der unter der Wirkung von Wasserstoffatomen geänderten Kaliumoberfläche **71**, 325.
— s. Lukirsky, P. I **75**, 249.
Risch, R. und Lüdi, F. Die Entstehung des Strahles schneller Moleküle an der Kathode eines Lichtbogens **75**, 812.
Ritschl, R. und Sawyer, R. A. Hyperfeinstruktur und Zeemaneffekt der Resonanzlinien von Ba II **72**, 36.
Röhrich, Karl. Ausbreitungsgeschwindigkeit ultraakustischer Schwingungen in zylindrischen Stäben **73**, 813.
Rompe, R. Über einige Absorptions-, Fluoreszenz- und Emissionsbanden des Cäsiums **74**, 175.
— s. Krefft, H. **73**, 681.
Rosenfeld, L. Zur korrespondenzmäßigen Behandlung der Linienbreite **71**, 273.
— Bemerkung zur korrespondenzmäßigen Behandlung des relativistischen Mehrkörperproblems **73**, 253.
Rosenkewitsch, L. u. Sinelnikow, C. Zur Theorie des Durchschlags von Dielektriken **73**, 118.
Rossi, C. Versuche zur Herstellung von Einzelkristallen binärer intermetallischer Verbindungen **74**, 707.
Rózsa, M. und Selényi, P. Über eine experimentelle Methode zur Prüfung der Proportionalität der trägen und gravitierenden Masse **71**, 814.
Rupp, E. Eine Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit mit Elektronen-Strahlen **74**, 455.
Rydberg, R. Über das Bandenspektrum des Quecksilberhydrids **73**, 74.
— Graphische Darstellung einiger bandenspektroskopischer Ergebnisse **73**, 376.
Ryde, Nils. Über den Einfluß elektrischer Felder auf die Linien des ultravioletten Neonspektrums (Ne I und Ne II) **71**, 124.
Sachs, G. s. Caglioti, V. **74**, 647.
Sauerwald, F. und Scholz, W. Ein Beitrag zum Zeitgesetz der Entfestigung verformter Metalle **73**, 511.
Sauter, Fritz. Zum „Kleinschen Paradoxon" **73**, 547.
Sawyer, R. A. s. Lang, R. J. **71**, 453.
— s. Ritschl, R. **72**, 36.
Schaafsma, A. Über ein Bandenspektrum des Bariumhydrids **74**, 254.
Schachenmeier, R. Wellenmechanische Vorstudien zu einer Theorie der Supraleitung **74**, 503.
Schaefer, Cl. Über eine modifizierte Reststrahlenmethode für das sichtbare u. ultraviolette Spektralgebiet **75**, 687.
— H. s. May, E. **73**, 452.
Schäfer, K. s. Glocker, R. **73**, 289.
Schechter, A. Tur Frage nach der Dissoziation durch den Stoß positiver Ionen **75**, 671.
Schein, M. s. Dershem, E. **75**, 395.
Schelling, Hermann von. Note über den Zusammenhang von dynamischer und statistischer Gesetzlichkeit **74**, 140.
Schenk, Dankwart. Dämpfungsmessungen an schwingenden Stahlstäben **72**, 54.
Schindler, Heinz. Übergangseffekte bei der Ultrastrahlung **72**, 625.
— s. Steinke, E. G. **75**, 115.
Schlechtweg, H. Zeit und Spannung in der Mechanik homogener Kontinua. **72**, 811.
Schmid, E. s. Boas, W. **71**, 703.
— und Valouch, M. A. Über sprunghafte Translation von Zinkkristallen **75**, 531.
Schmidt, Barbara. Über die Kristallstruktur des Holzes **71**, 696.
—, Gerhard. Über die Ionisierungsprozesse der α-Strahlen und ihre Messung im Millikan-Kondensator. **72**, 275.
—, Harry. Zur Dynamik der frei aufliegenden Rechteckplatte **74**, 130.
Schneider, W. Über die Bestimmung des Druckes in Luftstoßwellen **74**, 66.
Schönfeld, Hans. Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. II. Einfache und Mischzusätze von Erdalkalichloriden **75**, 442.
Scholz, W. s. Sauerwald, F. **73**, 511.
Schotzky, K. F. s. Seemann, H. **71**, 1.
Schubin, S. Über die Transmissionsbande des Silbers **73**, 273.

Schüler, H. und Jones, E. G. Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers. II. **74**, 631.
— — Hyperfeinstrukturen von Bleilinien im Wellenlängengebiet von λ 5000 bis 8000. Nachweis der Bleiisotope 204 **75**, 563.
— und Keyston, J. E. Eine Bemerkung über Intensitätsänderungen von Hyperfeinstrukturen **71**, 413.
— — Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers **72**, 423.
Schütz, Wilhelm. Über den Zusammenhang von Linienabsorption und Helligkeit einer Spektrallinie **71**, 301.
Schulwas-Sorokin, Frau R. D. Piezoelektrische Eigenschaften von Seignettesalzkristallen **73**, 700.
Schulz, H. Refraktometrische Messungen an Planparallelplatten **71**, 551.
—, H. R. Das maximale Öffnungsverhältnis einfacher Linsen **73**, 538.
Schupp, Paul. Messung der Dielektrizitätskonstanten von Salzen **75**, 84.
Schurkov, S. s. Joffé, A. **73**, 778.
Schwab, H. A. Zur Theorie der Glimmentladung und des Niedervoltbogens **75**, 823.
— Zur Theorie der Bogenentladung **75**, 829.
Seemann, H. Die Auflösung der K-β_1- und β_3-Linien der Schwermetalle **73**, 87.
— und Schotzky, K. F. Elektronenreflexion in Metallröntgenröhren mit Hohlanode und Hohlkathode **71**, 1.
Segrè, E. und Bakker, C. J. Der Zeemaneffekt von Quadrupollinien bei den Alkalien **72**, 724.
Seidl, F. Das Zustandekommen und die Beeinflussung der fallenden Charakteristik des Schwingkristalls **71**, 227.
— Beeinflussung der Leitfähigkeit von Paraffin durch Röntgen- u. γ-Strahlung. **73**, 45.
— Elektrische Leitfähigkeit von belasteten Piezoquarzen **75**, 488.
— Piezoelektrische Bestimmung der Zerreißfestigkeit von dünnen Metall-, Glas- und Quarzfäden **75**, 735.
Seiner, P. Experimentaluntersuchungen über Elektrophotophorese **71**, 658.
Selényi, P. s. Rózsa, M. **71**, 814.
Senftleben, Hermann. Über den Einfluß von magnetischen und elektrischen Feldern auf den Wärmestrom in Gasen **74**, 757.
Sinelnikow, C. s. Rosenkewitsch, L. **73**, 118.
Solomon, J. Nullpunktsenergie der Strahlung und Quantentheorie der Gravitation **71**, 162.
Sommer, L. A. Über den vermutlichen Nachweis eines Kernmoments für die gerade Hg-Isotope 198 **75**, 134,
Sosina, A. s. Lukirsky, P. **71**, 306.
Sperling, Gustav Friedrich. Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. III. Orientierungsabhängigkeit der Zugfestigkeit trockener und bewässerter Steinsalzkristalle **74**, 476.
Spiller, E. Die Abweichungen vom Lambertschen Cosinus-Gesetz bei glühendem Wolfram **72**, 215.
Stahl, H. Über den Einfluß von Druck und Fremdgasen bei der Intensitätsschwächung der Balmerlinien durch schwache magnetische Felder **72**, 478.
Stansfeld, Blandine. Das Verhalten des Wasserspektrums in dem Temperaturintervall von 20 bis 220° und dem Spektralbereich 1 bis 3,2 μ **74**, 460.
— Ein Vergleich des Rotationsschwingungsspektrums des flüssigen und dampfförmigen Zustandes einiger organischer Substanzen (Äthylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Äther, Nitrobenzol) **74**, 466.
Steenbeck, Max. Eine neue Form des Geigerschen Spitzenzählers **71**, 422.
— Die Feldstärke im normalen Kathodenfall **72**, 505.
Steinke, E. G. u. Schindler, H. Zertrümmerung von Blei durch Ultrastrahlung **75**, 115.
Stern, O. s. Estermann, I. **73**, 348.
— s. Phipps, T. E. **73**, 185.
Stierstadt, O. s. Hippel, A. v. **72**, 266.
Strutt, M. J. O. Bemerkung über die Hochfrequenzpermeabilität von Eisen und Nickel **72**, 557.
Subbaraya, T. S. s. Venkatesachar, B. **73**, 412; **74**, 290.

Suhrmann, R. und Theissing, H. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit dünner Alkalimetallhäute bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft **73**, 709.
Svensson, Börje. Beiträge zu den Versuchen, den Starkeffekt in Bandenspektren experimentell nachzuweisen **71**, 450.
— Chemische Reaktionen zwischen Metallsulfiden und Antikathodenmetall bei Aufnahmen des $K\beta$-Spektrums des Schwefels **75**, 120.
Szczeniowski, S. Eine Bemerkung zur Arbeit von F. Sauter: Zum Kleinschen Paradoxon **73**, 553.
Takens, A. J. s. Prins, J. A. **75**, 741.
Tamm, Ig. Die verallgemeinerten Kugelfunktionen und die Wellenfunktionen eines Elektrons im Felde eines Magnetpoles **71**, 141.
Tartakowsky, P. u. Kudrjawzewa, W. Sekundäre Elektronenemission von Nickel und Ferromagnetismus **75**, 137.
Teller, E. und Tisza, L. Zur Deutung des ultraroten Spektrums mehratomiger Moleküle **73**, 791.
Terenin, A. und Popow, B. Über die Photodissoziation von Atommolekülen in Ionen **75**, 338.
Teves, M. C. s. Boer, J. H. de **73**, 192; **74**, 604.
Theile, Walter. Temperaturabhängigkeit der Plastizität und Zugfestigkeit von Steinsalzkristallen **75**, 763.
Theissing, H. s. Suhrmann, R. **73**, 709.
Thiele, Erwin s. Ladenburg, Rudolf **72**, 697.
Thiessen, P. A. s. Hámos, L. v. **71**, 442; **75**, 562.
Timofeev, P. W. und Chlebnikow, N. S. Verstärkung des Stromes in Photozellen durch Gasentladung **72**, 658.
Tisza, L. s. Teller, E. **73**, 791.
Tolansky, S. Anomale Feinstruktur und Isotopenverschiebung im Cl^+-Spektrum **73**, 470.
— Die $g(I)$-Faktoren der Kerne Chlor, Phosphor und Aluminium **74**, 336.
Torres, M. Mikrographische Untersuchung der „Kuprox"-Gleichrichter **74**, 770.
Trillat, J. J. und Hirsch, Th. v. Elektronenbeugung an Einkristallen **75**, 784.
Trumpy, B. Die kontinuierliche Absorption in Lithium- und Natriumdampf. Experimentelle und theoretische Untersuchungen **71**, 720.
Tuwim, L. s. Kolhörster, W. **73**, 130.
Valouch, M. A. s. Schmid, E. **75**, 531.
Vatter, Hans. Über das magnetische Verhalten des Kobaltatoms **73**, 260.
Vegard, L. Die Kristallstruktur von N_2O_4. (Antwort auf die Bemerkungen von S. B. Hendricks) **71**, 299.
— Mischkristallbildung in Molekülgittern durch Austausch der Moleküle **71**, 465.
— Ergebnisse fortgesetzter Untersuchungen über das Leuchten verfestigter Gase. Beziehungen zu den Elektronenzuständen und dem Nachleuchten des gasförmigen Stickstoffs **75**, 30.
Veldkamp, J. s. Coster, D. **74**, 191.
Venkatesachar, B. Hyperfeinstruktur und selektive Absorption **75**, 676.
— und Subbaraya, T. S. Beitrag zur Analyse des ersten Funkenspektrums von Quecksilber **73**, 412.
— — Berichtigung **74**, 290.
Vermeulen, D. s. Ornstein, L. S. **75**, 575.
Vogt, K. s. Becker, A. **75**, 804.
Volkova, K. Magnetische Permeabilität von dünnen Eisendrähten und von Eisenverbindungen in hochfrequenten schwachen Feldern **74**, 388.
Vreeswijk, jr., J. A. s. Ornstein, L. S. **75**, 109.
Vrkljan, V. S. Versuch einer einfachen Theorie der Röntgenspektren auf wellenmechanischer Grundlage **71**, 403.
Walling, Ernst. Die β- und γ-Strahlung des Uran Z. Das Abzweigungsverhältnis Uran Z zum Hauptzweig der Uranreihe **75**, 425.
— Notiz über die Halbwertzeit von UX_1 **75**, 432.
Walther, Alexander s. Inge, Lydia **71**, 627.
—, Anton s. Joffé, A. **72**, 775, 778.
Wang, K. C. Über die obere Grenze des kontinuierlichen β-Strahlspektrums von RaE **74**, 744.
Wąsowicz, Frl. Z. s. Klemensiewicz, Z. **71**, 817.

Wataghin, G. Zur relativistischen Quantenmechanik **73**, 121.
Wawilow, S. I. s. Brumberg, E. M. **73**, 833; **75**, 746.
Weisskopf, V. Zur Theorie der Kopplungsbreite und der Stoßdämpfung **75**, 287.
Wekschinsky, S. s. Lukirsky, P. **71**, 306.
Weller, J. Bemerkung zur Intensität und Polarisation der Streulinien ringförmiger Kohlenwasserstoffe **72**, 206.
Wessel, W. Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie. II. **72**, 68.
Westerhoff, H. s. Meissner, W. **75**, 521.
Wick, Gian Carlo. Die zweiquantigen Terme eines Elektrons im Zweizentrensystem **74**, 773.
Wiest, P. Röntgenographische Untersuchung über die Löslichkeit von Silber in Kupfer **74**, 225.
Wijk, W. R. van. Optische Untersuchung des Akkommodationskoeffizienten der Molekularrotationen eines verdünnten Gases **75**, 584.
Wilflinger, Erika. Über die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Lichtintensität und vom Gasdruck. **71**, 666.
Willenberg, Hermann. Ultrarotphotographie **74**, 663.
Winans, J. G. s. Loomis, F. W. **73**, 658.
Wolf, Franz. Wirkungsquerschnitt von Argon gegen $Argon^+$ **72**, 42.
Wolf, Franz. Umladender und ionisierender Querschnitt von Argon gegenüber $Argon^+$ **74**, 575.
Wolff, Kurt. Abhängigkeit der Ionisation durch γ-Strahlen von der Temperatur **75**, 570.
Wolfke, M. und Mazur, J. Über zwei verschiedene Flüssigkeitszustände **74**, 110.
Woldkewitsch, N. Über die „elektrische Diffusion" der Ionen in unipolar beladenen Gasen **75**, 680.
Wulff, John s. Green, J. B. **71**, 593.
Zarewa, T. s. Lukirsky, P. **71**, 306.
Zehden, W. und Zemansky, M. W. Hyperfeinstruktur und Absorption der Quecksilberlinie 2537 **72**, 442.
Zemansky, M. W. Absorption der Cadmium-Resonanzstrahlung $\lambda = 2288$ Å und Lebensdauer des Cd $2\,{}^1P_1$-Zustandes **72**, 587.
— s. Zehden, W. **72**, 442.
Zernike, J. s. Burgers, W. G. **74**, 593.
Zirkler, Johannes. Zur Assoziation starker Elektrolyte **73**, 707.